

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

Requested Patent: EP0650504

Title:

PROCESS FOR PRODUCING A FLAME-RESISTANT EPOXY RESIN MOLDING
MATERIAL

Abstracted Patent: EP0650504

Publication Date: 1995-05-03

Inventor(s):

MARKERT HELMUT (DE); DONNER PETER (DE); KRETZSCHMAR KLAUS (DE);
MUELLER KLAUS (DE); SCHREYER MICHAEL (DE)

Applicant(s): SIEMENS AG (DE)

Application Number: EP19930912646 19930702

Priority Number(s): WO1993DE00584 19930702; DE19924223632 19920717

IPC Classification:

C08G59/40; C08G18/00; C08G59/02; C08L63/00; C08G59/30; C08G59/38;
H01L23/29

Equivalents:

ABSTRACT:

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 650 504 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
12.11.1997 Patentblatt 1997/46

(51) Int Cl.⁶: **C08G 59/40, C08G 18/00,
C08G 59/02, C08L 63/00,
C08G 59/30, C08G 59/38,
H01L 23/29**

(21) Anmeldenummer: **93912646.2**

(22) Anmeldetag: **02.07.1993**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/DE93/00584

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 94/02528 (03.02.1994 Gazette 1994/04)

(54) **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINER FLAMMWIDRIG EINGESTELLTEN
EPOXIDHARZFORMMASSE**

PROCESS FOR PRODUCING A FLAME-RESISTANT EPOXY RESIN MOLDING MATERIAL

**PROCEDE DE PRODUCTION D'UN MATERIAU MOULABLE IGNIFUGE A BASE DE RESINES
EPOXY**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI NL SE

(30) Priorität: **17.07.1992 DE 4223632**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
03.05.1995 Patentblatt 1995/18

(73) Patentinhaber: **SIEMENS
AKTIENGESELLSCHAFT
80333 München (DE)**

(72) Erfinder:
• **MARKERT, Helmut
D-90461 Nürnberg (DE)**
• **DONNER, Peter
D-91334 Hemhofen (DE)**

- **KRETZSCHMAR, Klaus
D-91054 Erlangen (DE)**
- **MÜLLER, Klaus
D-93051 Regensburg (DE)**
- **SCHREYER, Michael
D-91085 Weisendorf (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 113 575 WO-A-90/15089
US-A- 3 028 251

- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 11, no. 3
(C-395)(2450) 7. Januar 1987**
- **SIEMENS FORSCHUNGS UND
ENTWICKLUNGSBERICHTE Bd. 16, Nr. 3, 1987,
Seiten 105-111 MARKERT H. ET AL 'Network
polymers based on EPIC resins' siehe Seite 105,
Absatz 2**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 0 650 504 B1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer flammwidrig eingestellten, rieselfähigen, latent reaktiven, phenolisch härtbaren Epoxidharzformmasse zur Umhüllung von Bauelementen der Elektronik.

In der Elektronik werden zur Umhüllung von aktiven und passiven Bauelementen füllstoffhaltige Formmassen auf der Basis von Epoxidharzen verwendet. Beispiele für derartige Anwendungen sind die Umhüllung von Kondensatoren, Dioden, Transistoren, Leistungshalbleitern, Optokopplern, Speicherchips und Mikroprozessoren. Für diesen Zweck geeignete Epoxidharzformmassen müssen hohe Anforderungen an die Verarbeitungs- und Formstoffeigenschaften erfüllen. Dies betrifft insbesondere die Reinheit der Formmassen sowie das rheologische Verhalten und die Härtungseigenschaften bei der Verarbeitung als Transferpreßmassen mittels Spritz-Preß-Verfahren und ferner die mechanisch-thermischen Eigenschaften der Epoxidharzformstoffe und den langzeitstabilen Schutz der Bauelemente gegen aggressive Umgebungseinflüsse. Außerdem müssen die Epoxidharzformstoffe die hohen Forderungen der Elektronik an das flammwidrige Verhalten erfüllen und - bei der international üblichen Brennbarkeitsprüfung nach UL 94 - die Einstufung V-O bei einer Schichtstärke $\leq 1,6$ mm erreichen.

Die Härtung von Epoxidharzformmassen kann mit chemisch unterschiedlichen Härterkomponenten durchgeführt werden, beispielsweise mit Carbonsäureanhydriden, Aminen oder Phenolen. Zur Umhüllung von elektronischen Bauelementen mittels Spritz-Preß-Verfahren haben sich jedoch mit silanisiertem Quarzgutmehl hochgefüllte, phenolisch härtbare Epoxidharz-Transferpreßmassen durchgesetzt.

Phenolisch härtbare Epoxidharz-Transferpreßmassen enthalten in der Regel 20 bis 30 % organische und 70 bis 80 % anorganische Stoffe. Die chemische Basis der Harzkomponenten besteht in den meisten Fällen aus Kresolnovolak-Epoxidharzen. Zur Härtung der Epoxidharze werden überwiegend Phenolnovolake verwendet; die Reaktionsbeschleunigung erfolgt beispielsweise mit Triphenylphosphin, Phenylphosphoniumborat und 2-Ethyl-4-methylimidazol. Zur Verbesserung des Low stress-Verhaltens werden siliconmodifizierte Epoxidharzkomponenten eingesetzt. Die flammwidrige Einstellung der Preßmassen erfolgt mit aromatischen Bromverbindungen, insbesondere mit Tetrabrombisphenol A-Epoxidharzen, die bei der Härtung chemisch in den Epoxidharzformstoff eingebaut werden. Zusätzlich dient Antimontrioxid als Synergist und erhöht die Wirksamkeit der bromierten Flammenschutzmittel. Die flammwidrigen Eigenschaften der Epoxidharzformstoffe werden weiter durch einen hohen Gehalt an silanisierten Quarzgutfüllstoffen unterstützt; verwendet werden dabei sowohl splittige Füllstoffe als auch Mischungen aus splittigen und sphärischen Füllstoffen. Neuerdings werden zur Vermeidung von sogenannten weichen Ausfällen (soft errors) bei hochintegrierten Schaltungen synthetisch hergestellte α -strahlungsfreie Quarzgutfüllstoffe verwendet. Der hohe Gehalt an silanisiertem Quarzgutfüllstoff dient auch zur Verbesserung der mechanisch-thermischen Eigenschaften der Epoxidharzformstoffe, insbesondere zur Einstellung des Ausdehnungskoeffizienten.

Die Preßmassen enthalten auch noch geringe Mengen an Additiven, insbesondere Ruß und Verarbeitungshilfen, wie Stearate und Wachse.

Zur Herstellung der phenolisch härtbaren Epoxidharz-Transferpreßmassen werden die Harz- und Härterkomponenten in der Regel bei Temperaturen bis ca. 120°C, insbesondere durch Kneten auf einem Walzenstuhl oder durch Extrusion, beispielsweise mittels eines Schneckenkneters, in einen vorreagierten Zustand (B-stage) überführt und pulverisiert. Zur Verarbeitung der Transferpreßmassen mittels Spritz-Preß-Verfahren wird das Preßmassenpulver meist tablettiert, gegebenenfalls werden die Tabletten auf 80 bis 90°C vorgewärmt. Die Umhüllung der Bauelemente erfolgt im allgemeinen bei Formtemperaturen von 170 bis 190°C und einem Druck von 70 bis 200 bar, wobei die Preßmasse in der Form meist 60 bis 120 s lang gehärtet wird. Anschließend werden die Bauelemente entformt und in der Regel bei Temperaturen von 170 bis 190°C nachgehärtet.

Die mit bromhaltigen Flammenschutzmitteln und Antimontrioxid flammwidrig eingestellten phenolisch härtbaren Epoxidharzformmassen, die hervorragende flammhemmende Eigenschaften besitzen, haben sich in der Elektronik bewährt. Wegen der schlechten Umweltverträglichkeit der bromierten aromatischen Verbindungen wird jedoch zunehmend die Substitution derartiger Epoxidharzformmassen gefordert. Die Gründe dafür sind, daß die genannten Verbindungen im Störfall, d.h. bei Brand oder Verschmelzung, hochkorrosive bromierte Gase abspalten und biologisch schwer abbaubare bromierte Zersetzungsprodukte mit hohem toxikologisch-ökologischen Gefährdungspotential bilden. Außerdem sind Epoxidharzformstoffe, die bromierte Flammenschutzmittel enthalten, für ein Recycling nicht geeignet, wenn eine weitere Streuung von gefährlichen Produkten vermieden werden soll. Darüber hinaus kann zukünftig die Entsorgung solcher Epoxidharzformstoffe durch Verbrennung, wegen der weiter steigenden Auflagen zur Luftreinhaltung, nur als Sondermüll mit technisch aufwendigen und wirtschaftlich unrentablen Verbrennungsverfahren durchgeführt werden. Gegen den Einsatz von Antimontrioxid spricht, daß diese Verbindung auf der Liste der krebserzeugenden Gefahrstoffe steht. Eine Gefährdung ist zwar bei dauerhafter Einbindung vernachlässigbar, im Brand- oder Verschmelzungsfall bzw. bei Recyclingverfahren stellt freigesetztes Antimontrioxid - in Form von atembarem Staub - jedoch ein hohes Risiko dar.

Aufgabe der Erfindung ist es, einen Weg zur Herstellung halogenfreier Formmassen auf der Basis von Epoxidharzen aufzuzeigen, die den hohen Anforderungen der Elektronik an das flammwidrige Verhalten genügen und gleich-

z itig die hohen Ansprüche an die Verarbeitungseigenschaften und die Formstoffeigenschaften erfüllen. Darüber hinaus sollen diese Formmassen umweltgerechte Eigenschaften besitzen, für das Recycling geeignet und - mit umweltschonenden Verbrennungsverfahren unter Energie rückgewinnung - entsorgbar sein.

Dies wird erfindungsgemäß dadurch erreicht, daß aus einer Füllstoff enthaltenden, thermisch polymerisierbaren Reaktionsharzmischung von Polyepoxidharz, bestehend aus einer Mischung von di- und multifunktionellen Epoxidharzen, und Polyisocyanatharz mit einem Molverhältnis der Epoxidgruppen zu den Isocyanatgruppen > 1 - unter Verwendung von substituiertem Imidazol als Reaktionsbeschleuniger in einer Konzentration von 0,5 bis 2,5 %, bezogen auf Polyepoxidharz - bei Reaktionstemperaturen bis 200°C eine isocyanatgruppenfreie, latent reaktive prepolymerisierte Epoxidharzmischung in Pulverform hergestellt wird, und daß die prepolymerisierte Epoxidharzmischung mit einer pulverförmigen, Füllstoff enthaltenden Phenolharzmischung im Molverhältnis der Epoxidgruppen zu den phenolischen Hydroxylgruppen von 1:0,4 bis 1:1,1 vermischt wird, gegebenenfalls unter Zusatz von Additiven.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren kann die prepolymerisierte Epoxidharzmischung in verschiedener Weise hergestellt werden. Bei einer ersten Variante werden Polyepoxidharz, d.h. di- und multifunktionelle Epoxidharze, und Polyisocyanatharz sowie gegebenenfalls Additive in einem thermostatisierbaren und evakuierbaren Mischbehälter (als Aufbereitungs- und Reaktionskessel), der beispielsweise mit einem Hochleistungsrührer (mit Duplexknet-schaufeln) ausgerüstet ist und eine kontinuierliche Temperaturmessung erlaubt, auf Temperaturen bis 100°C erwärmt und unter Rühren gemischt und entgast. In die Reaktionsharzmischung werden portionsweise Füllstoff und gegebenenfalls weitere Additive eingetragen, und dann wird unter Rühren - bei Temperaturen bis 100°C - mindestens 1 h entgast. Anschließend wird der Reaktionsbeschleuniger eindosiert und die Reaktionsharzmischung unter Rühren entgast. Dann wird die Temperatur des Mischbehälters auf 160 bis 180°C eingestellt. Die Reaktion zur prepolymerisierten Epoxidharzmischung startet in der Regel bei einer Temperatur in der Harzmischung von 130°C. In Abhängigkeit vom chemischen Aufbau von Polyepoxid- und Polyisocyanatharz sowie vom Molverhältnis und je nach Beschleunigerart und -konzentration kann die Reaktionstemperatur kurzzeitig bis 200°C ansteigen.

Die temperatur- und zeitkontrollierte Reaktion wird abgebrochen, wenn die prepolymerisierte Epoxidharzmischung vorliegt. Der Abbruch erfolgt durch Abkühlen der prepolymerisierten Epoxidharzmischung auf Temperaturen unter 50°C. In Vorversuchen wird der Umsatz der Epoxidgruppen festgelegt, der - abhängig vom Molverhältnis der eingesetzten Epoxid- und Isocyanatgruppen - zum Zeitpunkt des Reaktionsabbruches vorliegen soll. Wichtige Kriterien für den Abbruch der Polymerisationsreaktion sind der Aufschmelzbereich und die Viskosität der prepolymerisierten Epoxidharzmischung. IR-spektroskopisch wird nachgewiesen, daß in der prepolymerisierten Epoxidharzmischung keine Isocyanatgruppen mehr vorhanden sind.

Die bei der vorstehend beschriebenen Reaktion erhaltene isocyanatgruppenfreie, latent reaktive prepolymerisierte Epoxidharzmischung wird noch pulverisiert, was in der Weise erfolgen kann, daß bei Raumtemperatur mit einer Feinprallmühle gemahlen wird. Die pulverförmige Epoxidharzmischung wird dann unter Ausschluß von Feuchtigkeit gelagert.

Bei einer zweiten Variante werden Polyepoxid- und Polyisocyanatharz - zur Herstellung einer Harzkomponente - in einem thermostatisierbaren und evakuierbaren Mischbehälter, der beispielsweise mit einem Wendelrührer ausgerüstet ist und eine kontinuierliche Temperaturmessung in der Harzmischung erlaubt, bei Temperaturen bis 100°C unter Rühren gemischt. In diese Harzmischung werden Füllstoff und gegebenenfalls Additive eingemischt, und dann wird unter Rühren bei einer Temperatur bis 100°C mindestens 1 h entgast. In einem zweiten Mischbehälter wird - zur Herstellung einer Beschleunigerkomponente - der Reaktionsbeschleuniger in einer der in der Rezeptur vorgesehenen Harzkomponenten oder in einer Teilmenge davon unter Entgasen gelöst bzw. dispergiert. Die beiden Komponenten werden dann mittels Dosierpumpen, beispielsweise mittels einer beheizbaren Schlauchpumpe bzw. einer Zahnradpumpe, einem statischen Mischrohr zugeführt, und die aus dem Mischrohr austretende Reaktionsharzmischung wird in einen kontinuierlich arbeitenden Reaktor eindosiert.

Als Reaktor eignet sich insbesondere ein Doppelschneckenextruder. Von Vorteil ist dabei, wenn beim Extruder das Verhältnis der Schneckenlänge zum äußeren Schneckendurchmesser 20 bis 50 und insbesondere 25 bis 40 beträgt. Darüber hinaus wird der Extruder vorzugsweise so ausgelegt, daß die Masseverweilzeit bei Schneckendrehzahlen $> 10 \text{ min}^{-1}$ kleiner als 5 min ist, vorzugsweise kleiner als 3 min, und eine minimale axiale Rückströmung entsteht.

Der Extruder, dem Harzmengen von 20 bis 200 g/min kontinuierlich zugeführt werden, enthält förderaktive Schneckenelemente (Schneckendurchmesser beispielsweise 31,8 mm, Schneckenlänge 880 mm) und ist mit fünf thermostatisierbaren Zylinderzonen ausgestattet, die beispielsweise auf 160 bis 180°C aufgeheizt werden; die Schneckendrehzahl beträgt 15 bis 30 min. Damit ergibt sich für die Umsetzung der Reaktionsharzmischung in die prepolymerisierte Epoxidharzmischung eine Verweilzeit im Reaktor von weniger als 3 min. Das durch eine Breitschlitzdüse austretende Extrudat wird auf eine gekühlte Abgleitschiene geführt und rasch auf Temperaturen unter 50°C abgekühlt, wobei die Epoxidharzmischung zu bandförmigen Endlosstreifen erstarrt. Diese Streifen werden auf einem Abzugsband unter Gegenrolle gezogen und dadurch grob zerkleinert. Das vorzerkleinerte Produkt wird in einer Feinprallmühle auf die gewünschte Korngröße gemahlen. Die auf diese Weise hergestellte rieselfähige, lagerstabile, lösliche bzw. schmelzbare, latent reaktive prepolymerisierte Epoxidharzmischung wird unter Ausschluß von Feuchtigkeit gelagert.

Bei einer dritten Variante erfolgt die Aufbereitung der Harzkomponente wie im zweiten Fall. Zur Herstellung der Beschleunigerkomponente wird der Reaktionsbeschleuniger mit einer Teilmenge des in der Rezeptur vorgesehenen Füllstoffes intensiv gemischt. Die beiden Komponenten werden dann beispielsweise mittels einer Schlauchpumpe bzw. eines Doppelschneckenpulverdosiervorganges in einen Doppelschneckenextruder eindosiert. Im Unterschied zur zweiten Variante sind hierbei die Schnecken in der Mischzone des Extruders, die sich dem Einzugsbereich anschließt, mit förderaktiven Knetelementen versehen; die Temperatur in der Mischzone beträgt bis zu 100°C. Der weitere Aufbau des Extruders und die Verfahrensbedingungen entsprechen weitgehend Variante 2.

Bei einer vierten Variante wird zunächst ein lagerstabiles, rieselfähiges, unlösliches isocyanatgruppenfreies Reaktionsharzpulver hergestellt. Dieses Reaktionsharzpulver wird dann mit Hilfe eines kontinuierlich arbeitenden Reaktors zur prepolymeren Epoxidharzmischung umgesetzt. Zur Herstellung des Reaktionsharzpulvers wird eine beschleunigerhaltige Reaktionsharzmischung in einem Mischbehälter wie im ersten Fall aufbereitet. Dann wird die Temperatur des Mischbehälters auf 160 bis 180°C eingestellt. Die Umsetzung der Reaktionsharzmischung zum unlöslichen isocyanatgruppenfreien Reaktionsharzpulver erfolgt in der Regel ab Reaktionstemperaturen von 130°C innerhalb weniger Minuten, wobei im Mischbehälter durch Rühren ein rieselfähiges Produkt entsteht. Zum Abbruch der Reaktion wird die Temperatur des Mischbehälters mittels eines Kühlthermostaten rasch abgesenkt und das Reaktionsharzpulver unter Rühren unter Temperaturen von 50°C gebracht. In Vorversuchen wird der Umsatz der Epoxidgruppen festgelegt, der zum Zeitpunkt des Reaktionsabbruches vorliegen soll. IR-spektroskopisch wird nachgewiesen, daß im Reaktionsharzpulver keine Isocyanatgruppen mehr vorhanden sind. Das auf diese Weise erhaltene unlösliche isocyanatgruppenfreie Reaktionsharzpulver kann je nach Bedarf über längere Zeit zwischengelagert und dann unter vergleichbaren Bedingungen wie im zweiten Fall in einem kontinuierlich arbeitenden Reaktor zur prepolymeren Epoxidharzmischung umgesetzt werden.

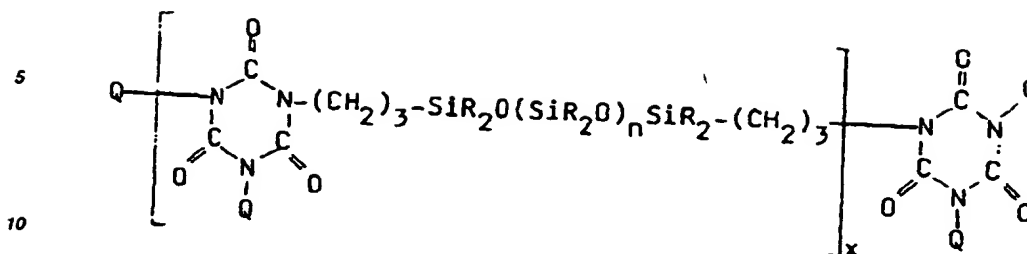
Beim erfindungsgemäßen Verfahren wird die prepolymeren Epoxidharzmischung mit einer Füllstoff enthaltenden pulverförmigen Phenolharzmischung gehärtet. Zur Herstellung dieser Phenolharzmischung ist beispielsweise der vorstehend beschriebene Mischbehälter gut geeignet. Dabei wird ein Phenolharz oder ein Gemisch von Phenolharzen aufgeschmolzen und unter Rühren auf Temperaturen bis zu 160°C erwärmt. Anschließend wird in das Phenolharz der Füllstoff portionsweise eingemischt und die Mischung unter Rühren entgast. Nachfolgend wird die Phenolharzmischung auf Raumtemperatur abgekühlt, mit einer Feinprallmühle gemahlen und bei Raumtemperatur unter Ausschluß von Feuchtigkeit gelagert.

Zur Herstellung der flammwidrig eingestellten, rieselfähigen, latent reaktiven, phenolisch härtbaren Epoxidharzformmasse werden die pulverförmige prepolymeren Epoxidharzmischung und die pulverförmige Phenolharzmischung im Molverhältnis der phenolischen Hydroxylgruppen zu den Epoxidgruppen von 0,4 bis 1,1 gemischt; vorzugsweise liegt das Molverhältnis bei 0,6 bis 1,0. Gegebenenfalls kann dies unter Zusatz von Additiven erfolgen. Zum Mischen der Komponenten, das bei Raumtemperatur durchgeführt wird, kann beispielsweise ein Kegelstumpfmischer mit Wendelrührer verwendet werden. Das Mischen der Komponenten kann vorteilhaft auch in einem Doppelschneckenextruder erfolgen, der - wie vorstehend beschrieben - neben förderaktiven Schneckenelementen förderaktive Knetelemente aufweist, beispielsweise bei Temperaturen von 90 bis 95°C; das Extrudat wird dann abgekühlt und pulverisiert. Die auf die beschriebene Weise erhaltene rieselfähige Epoxidharzformmasse wird bei Raumtemperatur unter Ausschluß von Feuchtigkeit gelagert.

Die Umhüllung von elektronischen Bauelementen mit der Epoxidharzformmasse nach der Erfindung wird in der Regel wie folgt durchgeführt. Die rieselfähige Epoxidharzformmasse wird bei Raumtemperatur zu Tabletten gepreßt, und die Tabletten werden mit einer Hochfrequenzheizung auf Temperaturen bis zu 100°C erwärmt. Mit der erwärmten Formmasse werden die elektronischen Bauelemente im Transferpreßverfahren bei Formtemperaturen von 170 bis 190°C und einem Druck von 70 bis 200 bar umhüllt, und die Preßmasse wird dann in der Form 60 bis 120 s gehärtet. Anschließend werden die Bauelemente entformt, und gegebenenfalls wird eine Nachhärtung der Umhüllung bei Temperaturen bis zu 200°C durchgeführt. Alternativ zum Tablettieren und Vorwärmen mit Hochfrequenzheizung kann die pulverförmige Epoxidharzformmasse in einem Plastifiziergerät bei Temperaturen bis zu 100°C verdichtet werden. Unter den gleichen Temperatur- und Preßbedingungen wie bei der Umhüllung von Bauelementen erfolgt im übrigen auch die Herstellung von Prüfkörpern, wie Platten und Stäbe, zur Bestimmung von Formstoffeigenschaften der phenolisch gehärteten Epoxidharzformmasse.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren gelangt eine Reaktionsharzmischung von Polyepoxid- und Polyisocyanatharz zum Einsatz, wobei das Polyepoxidharz eine Mischung von di- und multifunktionellen Epoxidharzen ist. Dabei beträgt das Molverhältnis von multifunktionellem zu difunktionellem Epoxidharz, bezogen auf die Epoxidgruppen, 0,1 bis 1,7 und vorzugsweise 0,2 bis 0,75. Das Molverhältnis der Epoxid- zu den Isocyanatgruppen (in der Reaktionsharzmischung) ist > 1 und beträgt vorzugsweise 1,5 bis 4,0.

Als Epoxidharze, die Bestandteil der Polyepoxidharzmischung sind, eignen sich beim erfindungsgemäßen Verfahren insbesondere Bisphenol A- und Bisphenol F-Epoxidharz sowie Phenolnovolak- und Kresolnovolak-Epoxidharze bzw. Siliconepoxidharze, Triglycidylisocyanurat, Tetraglycidylidiaminodiphenylmethan und Polyglycidylphosphorharze. Als Siliconepoxidharze dienen insbesondere Verbindungen folgender Struktur:



wobei folgendes gilt:

15 n ist eine ganze Zahl von 0 bis 25,

x ist eine ganze Zahl von 0 bis 3,

R = Alkyl oder Aryl,

$Q = -(\text{CH}_2)_3\text{SiR}_2\text{O}(\text{SiR}_2\text{O})_n\text{SiR}_2\text{R}'$,

20 wobei n und R die vorstehend angegebene Bedeutung haben und R' ein epoxyfunktioneller Rest mit 6 C-Atomen ist.

Der Gehalt an Siliconeoxidharz beträgt bis zu 20 %, vorzugsweise 1 bis 7 %, jeweils bezogen auf die füllstofffreie Reaktionsharzmischung aus Polyepoxid- und Polyisocyanatharz.

Als Polyisocyanatharz werden vorzugsweise Isomerengemische von Diisocyanatodiphenylmethan eingesetzt. Geeignet sind beispielsweise aber auch Isomerengemische von Toluylendiisocyanat und Prepolymere von Isomerengemischen des Diisocyanatodiphenylmethans. Ferner können Mischungen der genannten Polyisocyanatharze verwendet werden.

Als Reaktionsbeschleuniger finden beim erfindungsgemäßen Verfahren substituierte Imidazole Verwendung. Dabei gelangen vorzugsweise 2-Ethyl-4-methylimidazol, 2-Phenylimidazol und 1-Cyanoethyl-2-phenylimidazol zum Einsatz. Weitere geeignete Reaktionsbeschleuniger sind beispielsweise 1,2-Dimethylimidazol, 1-Cyanoethyl-2-methylimidazol, 2-Isopropylimidazol und 1-Benzyl-2-phenylimidazol. Der Gehalt an Reaktionsbeschleuniger beträgt, bezogen auf Polyepoxidharz, d.h. auf die Mischung der di- und multifunktionellen Epoxidharze, 0,5 bis 2,5 %, vorzugsweise 1,0 bis 1,8 %.

Als Phenolharz eignen sich insbesondere Phenol- und Kresolnovolakharze, einzeln oder in Mischungen. Die Phenolharzmischungen können auch Prepolymere von Novolakharzen und Siliconelastomer (siliconmodifizierte Phenolharze) enthalten oder Mischungen von Phenolharzen und Phosphinoxiden sein.

Als Füllstoff eignen sich insbesondere mineralische Füllstoffe, wie Quarzgut in splittiger und/oder sphärischer Kornform (unterschiedlicher Korngrößenverteilung), vorzugsweise mit einer Korngröße $\leq 100 \mu\text{m}$. Des weiteren können keramische Füllstoffe, wie Aluminiumoxid, sowie Mischungen von keramischen Füllstoffen und mineralischen Füllstoffen verwendet werden. Geeignet sind auch faserförmige Füllstoffe, wie Kurzglasfasern.

40 Zur Minderung des Werkzeugverschleißes bei der Herstellung und des Formenverschleißes bei der Verarbeitung sowie zur Verbesserung der Entformungseigenschaften können der Epoxidharzformmasse - in geringen Mengen - Additive zugesetzt werden. Dafür eignen sich vorzugsweise das chemisch einbaubare Glycerinmonostearat sowie Wachse, wie Carnaubawachs, mikronisiertes Polyethylen, Polyamid und Polytetrafluorethylen. Die Additive werden der Reaktionsharzmischung aus Polyepoxid- und Polyisocyanatharz (bei der Herstellung der prepolymeren Epoxidharzmischung) und/oder der Phenolharzmischung zugesetzt oder - wie mikronisierte Thermoplaste - beim Mischen der prepolymeren Epoxidharzmischung mit der Phenolharzmischung beigemischt. Zur Verschleißminderung kann ferner auch sphärischer Quarzgutfüllstoff dienen.

Ein Verfahren zur Herstellung der flammwidrig eingestellten Epoxidharzformmassen nach der Erfindung ist bislang nicht beschrieben. Bekannt ist jedoch, daß Formmassen aus Polyepoxidharzen und Polyisocyanatharzen unter Verwendung von Reaktionsbeschleunigern gehärtet werden können. Die Formmassen werden dazu beispielsweise bei 50 Temperaturen von 80°C auf einem Walzenstuhl gemischt und bei Temperaturen bis zu 180°C direkt zu Formstoffen gehärtet (siehe dazu: JP-OS 50-059499 und JP-OS 51-128400).

Ferner sind thermisch selbsthärtende Gießharzmischungen aus Polyepoxidharzen und Polyisocyanatharzen bekannt (siehe dazu: EP-PS 0 129 787 und EP-PS 0 130 454). Auch hierbei ist es das Ziel, aus den Reaktionsharzmischungen von Polyepoxidharz und Polyisocyanatharz direkt den gehärteten Formstoff herzustellen.

Im ersten Fall (EP-PS 0 129 787), ein m Verfahren zur Herstellung von Formstoffen für Isoli rbauteile aus schnellhärtenden, spritzgußanalog verarbeitbaren Reaktionsharzen, werden dazu flüssige Gemische (mit einer Viskosität bis zu 7000 mPa.s bei 25°C) aus im wesentlichen oxazolidinonfreien Polyepoxiden und aus Polyisocyanat n (EP/IC-

Harze) - in einem Ansatzmolverhältnis der Epoxidgruppen zu den Isocyanatgruppen von 1 bis 5 - mittels tert. Aminen oder Imidazolen als Härtungskatalysatoren bei Gießertemperaturen von > 130 bis 150°C unter einem Druck zwischen 1 und 10 bar vernetzt und bei Temperaturen von 150 bis 200°C nachgehärtet (unter Bildung von Oxazolidinon- und Isocyanuratringle enthaltenden Reaktionsharzformstoffen, sogenannte OX/ICR-Formstoffe), wobei die Reaktionsbedingungen derart gewählt werden, daß mehr als 90 % der Epoxid- und Isocyanatgruppen umgesetzt sind und daß das Molverhältnis der Oxazolidinon- und Isocyanuratringle (OX/ICR) im Formstoff über 1 liegt.

Im zweiten Fall (EP-PS 0 130 454), einem Verfahren zur Herstellung von Oxazolidinon- (OX) und Isocyanuratringle (ICR) enthaltenden Reaktionsharzformstoffen (OX/ICR-Formstoffe), bei dem Mischungen aus im wesentlichen OX-freien Polyepoxiden und aus Polyisocyanaten (EP/IC-Harze) in Gegenwart eines Härtungskatalysators bei Temperaturen bis 130°C geliert und anschließend nachgehärtet werden, bis mehr als 90 % der Epoxid- und Isocyanatgruppen umgesetzt sind, werden lösungsmittelfreie, flüssige Gemische aus Polyepoxiden und Polyisocyanaten (mit einer Viskosität bis zu 7000 mPa.s bei 25°C) in einem Ansatzmolverhältnis der Epoxid- und Isocyanatgruppen von 1 bis 5 eingesetzt, als Katalysatoren tert. Amine oder Imidazole verwendet und die Reaktionsbedingungen derart gewählt, daß das Molverhältnis der Oxazolidinon- und Isocyanuratringle (OX/ICR) im Formstoff zwischen 1 und 5,7 liegt, d.h. > 1 ist.

Das Verfahren nach der Erfindung unterscheidet sich von den vorstehend beschriebenen Verfahren sowohl in der Zielsetzung als auch in der Verfahrensweise. Dabei sollen nämlich nicht gehärtete Formstoffe hergestellt werden, sondern schmelzbare, latent reaktive prepolymerische Epoxidharzmischungen, die mit Phenolharzmischungen - unter Formgebung im Transferpreßverfahren - zu flammwidrigen Formstoffen gehärtet werden und - ohne die Verwendung von halogenhaltigen Flammenschutzmitteln und Antimontrioxid - die Forderungen der Elektronik an das Brennverhalten nach UL 94 V-O bei einer Schichtstärke von 1,6 mm erfüllen.

Aus der WO 90/15089 ist es bekannt, epoxyterminierte Polyoxazolidinone (dort vereinfacht als Polyoxazolidone bezeichnet) durch Umsetzung einer Polyepoxidverbindung mit einer Polyisocyanatverbindung bei erhöhter Temperatur in Gegenwart eines Katalysators herzustellen. Dazu werden 5 bis 30 Gew.-% der Polyisocyanatverbindung innerhalb von 30 bis 90 min zu einem Gemisch von 70 bis 95 Gew.-% der Polyepoxidverbindung und 0,01 bis 2 Gew.-% des Katalysators gegeben, und das dabei erhaltene Reaktionsgemisch wird dann für die Dauer von 5 bis 180 min auf eine Temperatur von 110 bis 200°C erhitzt. Das Verfahren wird - durch Regulierung verschiedener Prozeßparameter - in der Weise durchgeführt, daß beim resultierenden epoxyterminierten Polyoxazolidinon, das auch als isocyanatmodifiziertes Epoxidharz bezeichnet wird, 50 bis 100 % der ursprünglichen Isocyanatgruppen in Oxazolidinonringe umgewandelt sind und 0 bis 50 % in Isocyanuratringle.

Als Polyepoxidverbindung dient beim bekannten Verfahren insbesondere Bisphenol A und Tetrabrombisphenol A, die Polyisocyanatverbindung ist 4,4'-Methylen-bis(phenylisocyanat) (MDI) oder ein Isomeres davon, polymeres MDI oder Toluyldiisocyanat. Als Katalysator (für die Reaktion zwischen der Polyepoxid- und der Polyisocyanatverbindung) eignet sich vor allem eine Imidazolverbindung oder Tetraphenylphosphoniumbromid; die Katalysatorkonzentration beträgt vorzugsweise 0,02 bis 1 Gew.-%, insbesondere 0,02 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht von Polyepoxid- und Polyisocyanatverbindung.

Zur Herstellung der Polyoxazolidinone wird in der Weise vorgegangen, daß der Katalysator, gegebenenfalls gelöst in einem geeigneten Lösungsmittel, der Polyepoxidverbindung zugesetzt wird, im allgemeinen bei einer Temperatur unterhalb der Reaktionstemperatur von 110 bis 200°C. Die Temperatur wird dann auf die Reaktionstemperatur angehoben und dort gehalten, während die Polyisocyanatverbindung kontrolliert zugegeben, d.h. zugetropft wird.

In ähnlicher Weise wird bei einem aus der EP 0 296 450 A1 bekannten Verfahren zur Herstellung von Oxazolidinongruppen enthaltenden (dort vereinfacht als Oxazolidongruppen bezeichnet) oligomeren Polyepoxiden aus Bisepoxiden und Diisocyanaten vorgegangen. Bei diesem Verfahren werden - bei 140 bis 180°C in Gegenwart eines Phosphoniumsalzes als Katalysator - entweder Bisepoxidether mit OH-Gruppen entsprechend einer OH-Zahl von mindestens 2 mit aromatischen Diisocyanaten, welche zwei unterschiedlich reaktive NCO-Gruppen in einer Menge von mindestens 1/4 des Gewichts des Diisocyanats aufweisen, oder Bisepoxidester mit OH-Gruppen entsprechend einer OH-Zahl von mindestens 2 mit aromatischen, aliphatischen oder cycloaliphatischen Diisocyanaten in einem Mengenverhältnis von NCO-Gruppen zu Epoxidgruppen von 1:1,4 bis 1:2,5 umgesetzt. Der Katalysator wird dabei in einer Menge von 0,005 bis 1,0 Gew.-% eingesetzt, bevorzugt 0,01 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf Bisepoxid.

Wesentlich ist bei diesem Verfahren, daß die Oxazolidinon-Epoxidharze nur dann erhalten werden, wenn OH-gruppenhaltige Epoxidharze zusammen mit ungleich reaktive NCO-Gruppen enthaltenden Diisocyanaten - unter Phosphoniumsalzkatalyse - bei ca. 160°C zur Reaktion gebracht werden. Zur Herstellung der Polyepoxide wird dabei in der Weise vorgegangen, daß das Bisepoxidharz zusammen mit dem Katalysator unter Stickstoff auf 160°C aufgeheizt wird. Zu der Schmelze wird dann das Diisocyanat zugetropft, und zwar so schnell, daß eine Temperatur von ca. 170°C eingehalten wird. Nach der Zugabe des gesamten Diisocyanats wird bei 160°C nachgerührt, bis der berechnete Epoxidwert erreicht und kein reaktives NCO mehr nachweisbar ist.

Die in den beiden genannten Druckschriften beschriebene Herstellung von epoxyterminierten Polyoxazolidinonen bzw. von Oxazolidinongruppen enthaltenden Polyepoxiden unterscheidet sich sowohl in der Vorgehensweise bei der

Aufbereitung der beschleunigerhaltigen Reaktionsharzmischung (aus Polyepoxidharzen und Polyisocyanatharzen) als auch in der Zusammensetzung der Reaktionsharzmischung grundsätzlich vom erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung einer latent reaktiven prepolymeren Epoxidharzmischung. So werden beim Stand der Technik, wie insbesondere aus den Ausführungsbeispielen hervorgeht, geringe Katalysatorkonzentrationen verwendet, nämlich 0,01 bis 0,35 % (WO 90/15089) bzw. 0,1 % (EP 0 296 450 A1), jeweils bezogen auf Polyepoxid. Zur Herstellung der reaktiven, härtbaren prepolymeren Epoxidharzmischung werden jedoch wesentlich höhere Katalysatormengen benötigt. Beim erfindungsgemäßen Verfahren beträgt die Katalysatorkonzentration deshalb 0,5 bis 2,5 %, bevorzugt 1,0 bis 1,8 %, bezogen auf die Mischung der di- und multifunktionellen Epoxidharze. Diese hohen Katalysatorkonzentrationen sind erforderlich, damit die latent reaktive prepolymeren Epoxidharzmischung ohne eine - bei füllstoffhaltigen Systemen aufwendige - Nachbeschleunigung in einer technisch relevanten Zeit gehärtet werden kann.

Die Verwendung derart hoher Katalysatormengen ist aber nur möglich, wenn nach dem erfindungsgemäßen Verfahren vorgegangen wird, wobei eine komplette Reaktionsharzmischung, bestehend aus einer Mischung von di- und multifunktionellen Epoxidharzen, Polyisocyanatharz und Füllstoff, unter Verwendung von Imidazolen der genannten Art bei Temperaturen bis zu 100°C aufbereitet und mit dieser Mischung bei Reaktionstemperaturen bis 200°C die latent reaktive prepolymeren Epoxidharzmischung hergestellt wird. Es hat sich aber gezeigt, daß es bei einer derart hohen Katalysatorkonzentration nicht möglich ist, die Epoxidharzmischung nach der Erfindung - entsprechend dem Stand der Technik - auf Temperaturen bis zu 170°C zu erwärmen, den Reaktionsbeschleuniger zuzugeben und das Polyisocyanatharz einzudosieren, da auf diese Weise gelierte bzw. gehärtete Produkte entstehen, aber keine löslichen, aufschmelzbaren, latent reaktiven prepolymeren Epoxidharzmischungen erhalten werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren unterscheidet sich auch in der Zusammensetzung der Reaktionsharzmischung (aus Polyepoxidharz und Polyisocyanatharz) grundlegend von den aus dem Stand der Technik (WO 90/15089 bzw. EP 0 296 450 A1) bekannten Reaktionsharzmischungen. Einerseits handelt es sich bei den Reaktionsharzmischungen nach der Erfindung nämlich um hochgefüllte Mischungen, die aufgrund ihrer hohen Viskosität bei Raumtemperatur in der Regel fest sind und für deren Aufbereitung und Handhabung andere Bedingungen erforderlich sind als bei ungefüllten Reaktionsharzmischungen. Andererseits werden zur Herstellung dieser hochgefüllten Reaktionsharzmischungen Mischungen von di- und multifunktionellen Epoxidharzen verwendet, beispielsweise aus Bisphenol A-Epoxidharzen mit tetrafunktionellen Epoxidharzen, wie Tetraglycidyl-diaminodiphenylmethan und Siliconepoxidharzen. Solche Mischungen sind aber aus dem Stand der Technik nicht bekannt. Darüber hinaus werden dort weder der besonders geeignete Reaktionsbeschleuniger 1-Cyanoethyl-2-phenylimidazol noch die - für die Verarbeitungseigenschaften wichtigen - Siliconepoxidharze und das - zur Anhebung der Glasübergangstemperatur besonders geeignete - Tetraglycidyl-diaminodiphenylmethan genannt.

Es war völlig überraschend und für den Fachmann auch nicht vorhersehbar, daß beim erfindungsgemäßen Verfahren bei der Herstellung der prepolymeren Epoxidharzmischung die Verwendung von multifunktionellen Epoxidharzen, wie Tetraglycidyl-diaminodiphenylmethan und die angeführten Siliconepoxidharze, sowie die Anwendung hoher Beschleunigerkonzentrationen - selbst bei Reaktionstemperaturen bis zu 200°C - nicht zu einer Härtung, d.h. chemischen Vernetzung der Reaktionsharzmischung aus Polyepoxid- und Polyisocyanatharz führt, sondern eine lagerstabile, lösliche bzw. schmelzbare, latent reaktive prepolymeren Epoxidharzmischung erhalten wird, die - ohne Nachbeschleunigung - sehr gut gehärtet werden kann.

Es zeigte sich ferner, daß sowohl die prepolymeren Epoxidharzmischung als auch die damit hergestellte phenolisch härtbare Epoxidharzformmasse eine hervorragende latent reaktive Einstellung besitzen; außerdem weisen sie, wie später noch gezeigt wird (siehe Tabelle 4), eine sehr gute Lagerstabilität auf. Besonders vorteilhaft ist auch, daß die latent reaktive Einstellung der phenolisch härtbaren Epoxidharzformmasse, im Hinblick auf den Einsatzzweck, über die Konzentration - und auch über die Art - des Reaktionsbeschleunigers (in der Reaktionsharzmischung aus Polyepoxid- und Polyisocyanatharz) gezielt eingestellt werden kann, ohne daß dadurch die Lagerstabilität eingeschränkt wird (siehe dazu auch Tabelle 5). Zur Erhöhung der Reaktivität der Epoxidharzformmasse ist deshalb keine aufwendige Nachbeschleunigung erforderlich. Die latent reaktive Einstellung der phenolisch härtbaren Epoxidharzformmasse kann zusätzlich noch über das Molverhältnis der phenolischen Hydroxylgruppen zu den Epoxidgruppen variiert werden (siehe Tabelle 6).

Eine Möglichkeit zur Einstellung der Reaktivität der phenolisch härtbaren Epoxidharzformmasse besteht auch in der Verwendung einer einen Reaktionsbeschleuniger enthaltenden Phenolharzmischung als Härterkomponente. Damit kann eine sehr schnell härtende Epoxidharzformmasse hergestellt werden, ohne daß dadurch die Lagerstabilität beeinträchtigt wird. Als ein derartiger Reaktionsbeschleuniger dient vorzugsweise ein substituiertes Imidazol, wie 1-Cyanoethyl-2-phenylimidazol und 2-Phenylimidazol, oder Triphenylphosphin. Der Gehalt des Reaktionsbeschleunigers in der Phenolharzmischung beträgt 0,5 bis 1,5 %, vorzugsweise 0,8 bis 1,2 %, bezogen auf das Phenolharz.

Die Brennbarkeitsprüfung nach UL 94 zeigt, daß die aus der erfindungsgemäßen Epoxidharzformmasse hergestellten Formstoffe die von der Elektronik geforderte Einstufung V-0 bei einer Schichtstärke $\leq 1,6$ mm erreichen. Dies ist überraschend, weil auf der Basis von Kresolnovolak-Epoxidharzen und Phenolharzen (als Härter) hergestellte Epoxidharzformstoffe, die den Füllstoff Quarzglas in der gleichen Konzentration enthalten wie die Epoxidharzformmasse

nach der Erfindung, ohne Verwendung von bromierten Flammschutzmitteln und Antimontrioxid keine Einstufung nach UL 94 V-O bei 1,6 mm Schichtstärke erreichen, die Prüfkörper vielmehr vollständig abbrennen.

Als besonders vorteilhaft erweist sich das im erfindungsgemäßen Verfahren die Verwendung von Siliconoxidharzen, und zwar sowohl für die Herstellung und Verarbeitung der phenolisch härtbaren Epoxidharzformmasse als auch für die Formstoffeigenschaften. So wird bei der Herstellung der prepolymeren Epoxidharzmischung ein schonendes Mahlen im Pulverisieren ermöglicht, und bei der Verarbeitung der Epoxidharzformmasse werden das Fließverhalten bei der Formgebung und die Entformungseigenschaften der umhüllten elektronischen Bauelemente verbessert. Beispielsweise wird die Spiralfießlänge, die ein Maß für die Fließfähigkeit von Transferpreßmassen unter Druck und Temperatur darstellt, durch den Einsatz der Siliconepoxidharze deutlich verbessert und bis zu 20 % verlängert. Über den chemischen Aufbau und den Gehalt der Siliconepoxidharze können ferner die Haftungseigenschaften der phenolisch härtbaren Epoxidharzformmasse an unterschiedliche Substrate angepaßt werden. Dies ist von besonderer Bedeutung für die Haftung auf den aus Legierungen bestehenden Systemträgern (leadframes) der elektronischen Bauelemente. Bei der Brennbarkeitsprüfung der Epoxidharzformstoffe nach UL 94 zeigt sich, daß bereits geringe Zusätze von Siliconepoxidharz das flammwidrige Verhalten verbessern.

Epoxidharzformstoffe, die sich für die Abdeckung und Umhüllung von elektronischen Bauelementen eignen sollen, müssen ausgezeichnete mechanisch-thermische Eigenschaften besitzen und dürfen auch bei extremen Prüfbedingungen, wie der Temperaturwechselbelastung mit 1000 Temperaturzyklen von -65 bis +150°C, keine mechanisch-thermische Beanspruchung (Streß) verursachen, die zum Ausfall von Bauelementen führt. Das Streßverhalten der Epoxidharzformstoffe wird vor allem von der Glasübergangstemperatur, dem linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten und dem Elastizitätsmodul beeinflusst. Es hat sich gezeigt, daß mit den erfindungsgemäßen Epoxidharzformmassen mechanisch-thermische Formstoffeigenschaften erzielt werden, die den Forderungen für die Umhüllung von elektronischen Bauelementen entsprechen (siehe Tabellen 7 und 8). Von besonderem Vorteil erwies sich dabei, daß zur Herstellung der Epoxidharzmischungen Mischungen aus di- und multifunktionellen Epoxidharzen verwendet werden. Mit diesen Mischungen kann nämlich die Glasübergangstemperatur der Epoxidharzformstoffe deutlich angehoben werden, ohne daß der Elastizitätsmodul und der lineare Ausdehnungskoeffizient nachteilig beeinflusst werden. So werden, wie später noch gezeigt wird (siehe Tabelle 7), bei den Epoxidharzformstoffen nach der Erfindung Glasübergangstemperaturen > 150°C erreicht. Werden dagegen ausschließlich difunktionelle Epoxidharze eingesetzt, so ist dies nicht möglich. In diesem Fall werden nämlich lediglich Glasübergangstemperaturen im Bereich von 135 bis 140°C erhalten.

Auch bei einem Vergleich der Verarbeitungsbedingungen der erfindungsgemäßen Epoxidharzformmasse und wesentlicher Formstoffeigenschaften mit einer Formmasse bzw. einem Formstoff nach dem Stand der Technik zeigt sich, daß durch die erfindungsgemäße Epoxidharzformmasse die anspruchsvollen Forderungen der Elektronik an die Verarbeitungs- und Formstoffeigenschaften erfüllt werden (siehe Tabelle 9). Zum Vergleich diene dabei die weltweit eingesetzte Preßmasse Nitto HC 10/2. Bei dieser Preßmasse handelt es sich um eine phenolisch härtbare Kresolnovolak-Epoxidharzformmasse, die 70 % splitriges Quarzgut als Füllstoff enthält und mit Tetrabrombisphenol A-Epoxidharz sowie Antimontrioxid als Synergist flammwidrig eingestellt ist.

Die Epoxidharzformstoffe nach der Erfindung erfüllen darüber hinaus - aufgrund ihrer umweltgerechten Eigenschaften - weitere wichtige Forderungen der Elektronik für den zukünftigen Einsatz. Dies betrifft insbesondere die Eignung der Formstoffe für ein umweltschonendes Recycling und eine umweltverträgliche Entsorgung durch Verbrennung. Die im Vergleich zum Stand der Technik verbesserte Umweltverträglichkeit der halogenfrei flammwidrigen Epoxidharzformstoffe ist dadurch belegt, daß - im Gegensatz zu Epoxidharzformstoffen mit bromierten Flammschutzmitteln und Antimontrioxid - bei der Verbrennung keine hochkorrosiven gasförmigen Spaltprodukte und keine Zersetzungsprodukte mit hohem toxikologisch-ökologischen Gefährdungspotential gebildet werden. Bei der Verbrennung, beispielsweise nach der DIN-Methode 53436, werden nur Verbrennungsprodukte gefunden wie sie auch bei Naturprodukten, wie Wolle, Holz und Kohle, auftreten. Damit ist gewährleistet, daß im Störfall, wie Brand oder Verschmelzung, keine über den Normalfall hinausgehende Umweltbelastung entsteht und bei der Entsorgung durch Verbrennung wie bei normalem Hausmüll verfahren werden kann.

Die Eignung der aus der erfindungsgemäßen Epoxidharzformmasse hergestellten Formstoffe für ein Recycling ist für die Elektronik von besonderer Bedeutung, weil bei der Umhüllung von Bauelementen nach dem Transferpreßverfahren erhebliche Mengen an Epoxidharzformstoff als Abfall entstehen. Außerdem sollen zukünftig die Epoxidharzformstoffe aus dem Elektronikschrott - nach dem Abtrennen der Metalle - einer weiteren Verwendung zugeführt werden. Für ein Recycling bieten die Epoxidharzformstoffe gute Voraussetzungen, weil sie einerseits mechanisch-thermisch hochbelastbar sind und eine ausgezeichnete chemische Beständigkeit gegenüber aggressiven Chemikalien besitzen und andererseits - im Vergleich zum Stand der Technik - eine wichtige Forderung erfüllen, nämlich umweltgerechte Materialeigenschaften.

Für das Recycling von Werkstoffabfällen beim Transferpressen bietet sich vor allem die Verwendung als Füllstoff an. Die technisch hochwertigen Füllstoffe können in der Elektronik und in der Elektrotechnik generell sowie für andere Technologien, beispielsweise die Fahrzeugtechnik, und die dafür erforderlichen thermoplastischen und duroplastischen

sch n Werkstoffe verwendet werden. Sie eignen sich ab r auch zur meuten Verwendung für die Umhüllung von elektronisch n Bauelementen; die Werkstoffabfälle w rden dazu auf di gefordert Korngröße gemahlen. Mit der Epoxidharzformmasse nach der Erfindung st ht somit ein für di Elektronik geeigneter umw ltg rechter, halogenfrei flammwidriger Abdeck- und Umhüllwerkstoff zur Verfügung, der gegenüb r dem Stand der Technik einen wesentlichen Fortschritt hinsichtlich der Symbios von Technik und Umwelt darst llt.

Anhand von Ausführungsbeispielen soll die Erfindung noch näher erläut rt werden.

Beispiel 1

Herstellung einer prepolymeren Epoxidharzmischung

In einen Mischbehälter werden 255 g Bisphenol A-Epoxidharz (Epoxidwert: 5,78 mol/kg), 16,5 g eines Siliconepoxids (Epoxidwert: 1,9 mol/kg), hergestellt nach Beispiel 9 der EP-OS 0 399 199, 82,5 g Tetraglycidylidiaminodiphenylmethan (Epoxidwert: 8,2 mol/kg) und 90 g eines Isomerengemisches von Diisocyanatodiphenylmethan (Isocyanatwert: 7,9 mol/kg) gegeben, dann wird auf 80°C erwärmt und unter Rühren gemischt und entgast. Nachfolgend werden zur Mischung unter Rühren portionsweise 724,5 g sphärisches Quarzgut, 310,5 g splittriges Quarzgut und 15 g Ruß gegeben, anschließend wird 1 h bei 80°C unter Rühren entgast. In die Reaktionsharzmischung werden 5,55 g 1-Cyanoethyl-2-phenylimidazol eindosiert, dann wird 15 min unter Rühren entgast. Nachfolgend wird die Temperatur des Mischbehälters auf 180°C eingestellt und die Reaktionsharzmischung unter Rühren zur Reaktion gebracht. Der Reaktionsverlauf wird durch Temperaturmessung ständig verfolgt. Der Abbruch der Reaktion erfolgt 4 min nach Erreichen der Reaktionstemperatur von 130°C in der Harzmischung. Dazu wird der Mischbehälter mittels eines Kühlthermostaten rasch abgekühlt und die Harzmischung auf eine Temperatur unter 50°C gebracht. Zu diesem Zeitpunkt liegen keine freien Isocyanatgruppen mehr vor, von den eingesetzten Epoxidgruppen sind 40 % umgesetzt. Die beim Abkühlen erstarrende Masse wird durch das Rührwerk des Mischbehälters grob zerkleinert. Diese Masse wird dann bei Raumtemperatur mittels einer Feinprallmühle auf eine Korngröße < 200 µm gemahlen. Die dabei erhaltene rieselfähige, latent reaktive prepolymeren Epoxidharzmischung 1 (Epoxidwert: 0,86 mol/kg; Aufschmelzbereich: 75 bis 95°C) wird bei Raumtemperatur unter Feuchteausschluß gelagert.

Beispiel 2

Herstellung einer Phenolharzmischung

In einen Mischbehälter werden 900 g Kresolnovolakharz und 30 g Ruß gegeben, und die beiden Komponenten werden unter Rühren auf 160°C erwärmt. Unter weiterem Rühren wird dann 1,5 h entgast. Nachfolgend werden in die 160°C warme Phenolharzmischung 1450 g sphärisches Quarzgut und 620 g splittriges Quarzgut portionsweise eingemischt. Anschließend wird nochmals unter Rühren 1,5 h entgast. Die beim Abkühlen erstarrende Masse wird durch das Rührwerk grob zerkleinert. Diese Masse wird dann bei Raumtemperatur mittels einer Feinprallmühle auf eine Korngröße < 200 µm gemahlen. Die dabei erhaltene rieselfähige Phenolharzmischung 2 (OH-Wert: 2,35 mol/kg) wird bei Raumtemperatur unter Feuchteausschluß gelagert.

Beispiel 3

Herstellung einer phenolisch härtbaren Epoxidharzformmasse

1000 g der rieselfähigen prepolymeren Epoxidharzmischung nach Beispiel 1 und 282 g der rieselfähigen Phenolharzmischung nach Beispiel 2 werden bei Raumtemperatur in einem Kegelstumpfmischer mit Wendelrührer intensiv gemischt. Die dabei erhaltene rieselfähige, latent reaktive, phenolisch härtbare Epoxidharzformmasse 3 (Epoxidwert: 0,62 mol/kg; Viskosität: 105 Pa.s bei 162°C; Spiralfießlänge: 67 cm bei 175°C), die flammwidrig eingestellt ist, wird bei Raumtemperatur unter Feuchteausschluß gelagert.

Beispiele 4 bis 11

Entsprechend Beispiel 1 werden weitere prepolymeren Epoxidharzmischungen hergestellt. Die jeweilige Zusammensetzung der Reaktionsharzmischungen, die zur Herstellung der Epoxidharzmischungen 4 bis 11 dienen, sind in Tabelle 1a aufgeführt (Angaben in Masseteilen). In Tabelle 1b sind - als Kenndaten der pr polymeren Epoxidharzmischungen (4 bis 11) - jeweils der Epoxidwert und der Aufschmelzbereich angegeben.

Beispiele 12 bis 17

Entsprechend Beispiel 2 werden weitere Phenolharzmischungen hergestellt. Die jeweilige Zusammensetzung der Phenolharzmischungen 12 bis 17 ist in Tabelle 2 aufgeführt (Angaben in Masseteilen).

Beispiele 18 bis 29

Entsprechend Beispiel 3 werden weitere phenolisch härtbare Epoxidharzformmassen hergestellt. Die jeweilige Zusammensetzung der Epoxidharzformmassen 18 bis 29 ist in Tabelle 3 aufgeführt.

In Tabelle 4 sind für die prepolymeren Epoxidharzmischung 1 sowie für die phenolisch härtbaren Epoxidharzformmassen 3 und 19 jeweils der Epoxidwert (EP-Wert) und die Viskosität in Abhängigkeit von der Lagerzeit angegeben.

Tabelle 5 ist für die phenolisch härtbare Epoxidharzformmasse 19 - der Einfluß von Art und Konzentration des Reaktionsbeschleunigers auf den Viskositätsverlauf zu entnehmen. Die angegebenen Zeiten bis zur Verzehnfachung der Ausgangsviskosität (bei 175°C) verdeutlichen die Variationsbreite bei der latent reaktiven Einstellung der Epoxidharzformmassen nach der Erfindung.

Tabelle 6 ist für die phenolisch härtbaren Epoxidharzformmassen 3, 19, 20 und 21 - der Einfluß des Molverhältnisses von phenolischen Hydroxylgruppen zu Epoxidgruppen (OH:EP) auf den Viskositätsverlauf zu entnehmen. Wie den angegebenen Zeiten bis zur Verzehnfachung der Ausgangsviskosität (bei 175°C) zu entnehmen ist, kann über das Molverhältnis OH:EP die latent reaktive Einstellung der Epoxidharzformmassen variiert werden.

In Tabelle 7 sind die Bedingungen (Temperatur, Zeit) bei der Härtung bzw. Nachhärtung der Epoxidharzformmassen 3, 18, 19, 22, 24, 25, 26, 28 und 29 sowie die Glasübergangstemperaturen der entsprechenden Formstoffe zusammengefaßt.

In Tabelle 8 sind für die aus den Epoxidharzformmassen 3, 18, 19, 22, 25, 26, 28 und 29 hergestellten Formstoffe - neben den Härtungsbedingungen - der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient (α) und der Elastizitätsmodul (E') als weitere Beispiele für die mechanisch-thermischen Eigenschaften angegeben.

Tabelle 9 zeigt die Gegenüberstellung von flammwidrigen EP-Formstoffen, die aus einer handelsüblichen Preßmasse bzw. aus einer Epoxidharzformmasse nach der Erfindung - jeweils durch Transferpressen - hergestellt wurden. Dabei sind einerseits die Verarbeitungsbedingungen der Formmassen und andererseits die Eigenschaften der entsprechenden Formstoffe angegeben. Die handelsübliche Preßmasse ist im übrigen durch den Zusatz von bromierten Flammschutzmitteln und Antimontrioxid flammwidrig eingestellt, während die erfindungsgemäße Epoxidharzformmasse 27 halogenfrei flammwidrig ist.

Beispiel 30

Herstellung einer prepolymeren Epoxidharzmischung

In einen thermostatisierbaren und evakuierbaren Mischbehälter (Nutzinhalt: 20 l) werden zur Herstellung einer Harzkomponente 2,55 kg Bisphenol A-Epoxidharz (Epoxidwert: 5,78 mol/kg), 0,155 kg eines Siliconepoxids (Epoxidwert: 1,9 mol/kg), hergestellt nach Beispiel 9 der EP-OS 0 399 199, 0,81 kg Tetraglycidyl-diaminodiphenylmethan (Epoxidwert: 8,2 mol/kg) und 0,885 kg eines Isomerengemisches von Diisocyanatodiphenylmethan (Isocyanatwert: 7,9 mol/kg) gegeben; die Mischung wird dann unter Rühren auf 60°C erwärmt. Nachfolgend werden zur Mischung unter Rühren portionsweise 6,195 kg sphärisches Quarzgut, 2,655 kg splittriges Quarzgut, 0,075 kg Polyethylenwachs und 0,135 kg Ruß gegeben. Anschließend wird 1 h bei 60°C unter Rühren entgast. Zur Herstellung einer Beschleunigerkomponente werden 1,05 kg sphärisches Quarzgut, 0,45 kg splittriges Quarzgut, 0,015 kg Ruß und 55,5 g 1-Cyanoethyl-2-phenylimidazol homogen gemischt. Die Harzkomponente und die Beschleunigerkomponente werden gleichzeitig in einen Doppelschneckenextruder eindosiert, die Harzkomponente mittels einer Schlauchpumpe bei einem kontinuierlichen Massefluß von 0,042 kg/min und die Beschleunigerkomponente mittels einer Doppelschneckendosiereinrichtung (Massefluß: 5 g/min). Die Schnecken des Extruders sind aus Förderelementen aufgebaut, und unmittelbar nach der Einzugszone sind zum homogenen Mischen der Harz- und der Beschleunigerkomponente drei fördernde Knetblöcke von je 28 mm Länge montiert. Die Schneckenlänge beträgt 880 mm, der äußere Schneckendurchmesser 31,8 mm; die fünf Zylinderzonen des Extruders sind auf folgende Temperatur eingestellt: Zone 1 (Mischzone): 81°C, Zone 2: 130°C, Zone 3: 177°C, Zone 4: 178°C, Zone 5: 180°C. Die Schneckendrehzahl beträgt 20 min⁻¹, wodurch sich eine Masseverweilzeit im Doppelschneckenextruder von 2,5 min ergibt.

Das durch eine Doppelschlitzdüse (Querschnitt: je 2 mm x 20 mm) austretende Extrudat wird auf eine gekühlte Abgleitschiene geführt, auf 43°C abgekühlt und auf einem angeschlossenen elastischen Abzugsband durch eine Gegenrolle zerkleinert. Das vorzerkleinerte Extrudat wird mittels einer Feinprallmühle auf die gewünschte Korngröße gemahlen. Die dabei erhaltene rieselfähige, latent reaktive, härtbare prepolymeren Epoxidharzmischung 30 (Epoxidwert: 0,84 mol/kg; Aufschmelzbereich: 75 bis 95°C) wird bei Raumtemperatur unter Ausschluß von Feuchtigkeit gelagert.

gert.

Beispiel 31

5 Herstellung einer prepolymeren Epoxidharzmischung

Entsprechend Beispiel 1 wird eine füllstoffhaltige Reaktionsharzmischung hergestellt. In diese Reaktionsharzmischung werden 5,55 g 1-Cyanoethyl-2-phenylimidazol einkodiert, dann wird 10 min unter Röhren entgast. Nachfolgend wird die Reaktionsharzmischung durch Aufheizen des Mischbehälters auf 160°C unter weiterem Röhren zur Reaktion gebracht; der Reaktionsverlauf wird durch Temperaturmessung ständig verfolgt. Der Abbruch der Reaktion erfolgt 1 min nach dem Festwerden der Reaktionsharzmischung, und zwar durch Abkühlen des Mischbehälters mit einem Kühlthermostaten. Dabei wird die Temperatur der Reaktionsharzmischung - unter weiterem Röhren - auf unter 50°C gebracht. Durch das ständige Röhren fällt das isocyanatgruppenfreie, Isocyanatstrukturen aufweisende unlösliche Reaktionsprodukt als lagerstabiles, rieselfähiges Pulver an. Dieses Reaktionsharzpulver wird über eine Rüttelrinne mit einem kontinuierlichen Massefluß von 30 g/min einem Doppelschneckenextruder zugeführt. Die Schneckenlänge beträgt 880 mm, der äußere Schneckendurchmesser 31,8 mm; die fünf Zylinderzonen des Extruders sind auf 160°C geheizt. Die Schneckendrehzahl beträgt 90 min⁻¹, wodurch sich eine Masseverweilzeit im Extruder von 1,5 min ergibt.

Das Extrudat wird durch eine Doppelschlitzdüse (Querschnitt: je 2 mm x 20 mm) ausgetragen, durch unmittelbaren Kontakt mit einer gekühlten Abgleitschiene auf 45°C abgekühlt und auf einem angeschlossenen elastischen Abzugsband durch eine Gegenrolle zerkleinert. Die Masse wird dann mittels einer Feinprallmühle auf eine Korngröße < 200 µm gemahlen. Die dabei erhaltene rieselfähige, latent reaktive, härtbare prepolymeren Epoxidharzmischung 31 (Epoxidwert: 0,86 mol/kg; Aufschmelzbereich: 75 bis 95°C) wird bei Raumtemperatur unter Ausschluß von Feuchtigkeit gelagert.

25 Beispiel 32

Herstellung einer phenolisch härtbaren Epoxidharzformmasse

Entsprechend Beispiel 3 wird eine phenolisch härtbare Epoxidharzformmasse 32 hergestellt, deren Zusammensetzung in Tabelle 3 aufgeführt ist.

In Tabelle 7 sind die Bedingungen bei der Härtung bzw. Nachhärtung der Epoxidharzformmasse 32 sowie die Glasübergangstemperatur des entsprechenden Formstoffes aufgeführt, in Tabelle 8 - neben den Härtungsbedingungen - der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient und der Elastizitätsmodul.

Tabelle la

Beispiel	1	4	5	6	7	8	9	10	11
Bisphenol A-Epoxidharz	17,0	15,1	13,0	15,8	15,3	16,4	15,6	17,5	16,8
Siliconepoxidharz	1,1	0,4	0,8	0,5	0,1	2,1	0,4	-	1,0
Tetraglycidyl-diamino-									
diphenylmethan	5,5	-	4,5	-	5,0	5,3	5,1	5,7	5,4
Kresolnovolak-Epoxidharz	-	8,7	3,7	-	-	-	-	-	-
Triglycidylisocyanurat	-	-	-	2,5	-	-	-	-	-
Diglycidylphenylphosphonat	-	-	-	1,4	-	-	-	-	-
Isomerenmisch von									
Diphenylmethandisocyanat	6,0	5,4	4,7	6,5	5,4	5,8	5,5	6,2	5,9
1-Cyanoethyl-2-phenyl-									
imidazol	0,37	0,36	0,27	-	0,33	0,3	0,36	0,3	0,37
2-Phenylimidazol	-	-	-	0,27	-	-	-	-	-
sphärisches Quarzgut	48,3	48,3	49,7	50,4	50,4	69,1	50,4	69,3	-
splittriges Quarzgut	20,7	20,7	22,3	21,6	21,6	-	21,6	-	-
Aluminiumoxid	-	-	-	-	-	-	-	-	69,0
Ruß	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Glycerinmonostearat	-	-	-	-	0,9	-	-	-	-

Tabelle 1b

Beispiel	Epoxidwert mol.kg ⁻¹	Schmelzbereich °C
1	0,86	75 bis 95
4	0,73	82 bis 98
5	0,93	77 bis 93
6	0,85	76 bis 94
7	0,72	81 bis 95
8	0,88	74 bis 89
9	0,77	79 bis 94
10	0,85	77 bis 92
11	0,94	71 bis 85

Tabelle 2

Beispiel	2	12	13	14	15	16	17
Phenolnovolakharz	-	30,0	7,5	-	-	-	-
Kresolnovolakharz	30,0	-	22,5	7,2	27,0	12,5	30,0
sek.-Butyl-bis(3-hydroxy- propyl)-phosphinoxid siliconmodifiziertes Phenolharz*)	-	-	-	-	-	17,5	-
sphärisches Quarzgut	48,3	48,3	-	22,8	-	-	-
splittriges Quarzgut	20,7	20,7	48,3	48,3	50,4	48,3	-
Aluminiumoxid	-	-	20,7	20,7	21,6	20,7	-
Ruß	1,0	1,0	-	-	-	-	69,0
			1,0	1,0	1,0	1,0	1,0

*) Prepolymer aus Alkylphenol-Novolakharz und Siliconelastomer

Tabelle 3

Beispiel	Prepolymere Epoxidharzmischung		Phenolharzmischung		Molverhältnis
	Nr.	Masseteile	Nr.	Masseteile	
3	1	78	2	22	1:0,8
18	5	72	15	28	1:1
19	1	74	2	26	1:1
20	1	81	2	19	1:0,6
21	1	86	2	14	1:0,4
22	8	74	2	26	1:1
23	7	75	15	25	1:1
24	9	75	15	25	1:1
25	10	74	2	26	1:1
26	4	78	2	22	1:0,8
27	1	73	2	27	1:1
28	1	73	14	27	1:1
29	11	78	17	22	1:0,8
32	30	78	2	22	1:0,8

Tabelle 4

Lagerzeit in Monaten *)	Epoxidharzmischung 1		Epoxidharzformmasse 3		Epoxidharzformmasse 19	
	EP-Wert mol.kg ⁻¹	Viskosität Pa.s / °C	EP-Wert mol.kg ⁻¹	Viskosität Pa.s / °C	EP-Wert mol.kg ⁻¹	Viskosität Pa.s / °C
0	0,86	95 / 168	0,62	105 / 164	0,61	125 / 161
0,5	0,83	95 / 168	0,65	110 / 168	0,62	140 / 160
1	0,82	95 / 168	0,64	90 / 169	0,61	110 / 164
2	0,85	100 / 165	0,63	110 / 168	0,62	100 / 166
3	0,83	95 / 167	0,63	105 / 168	0,61	105 / 165
4	0,84	100 / 165	0,64	100 / 169	0,60	120 / 167
5	0,85	95 / 168	0,62	115 / 168	0,61	120 / 168
6	0,85	95 / 168	0,62	110 / 169	0,62	120 / 168

*) bei Raumtemperatur und unter Feuchtigkeitsausschluß

Tabelle 5

Reaktionsbeschleuniger	Gehalt*) %	Zeit bis zum Anstieg auf die 10fache Ausgangsviskosität bei 175°C in s
2-Phenylimidazol	0,7	109
2-Phenylimidazol	0,9	85
2-Ethyl-4-methylimidazol	0,7	103
1-Cyanoethyl-2-phenylimidazol	0,8	89
1-Cyanoethyl-2-phenylimidazol	1,0	69
1-Cyanoethyl-2-phenylimidazol	1,25	54
1-Cyanoethyl-2-phenylimidazol	1,5	48

*) bezogen auf die füllstofffreie Reaktionsharzmischung
aus Polyepoxid- und Polyisocyanatharz

Tabelle 6

Epoxidharz- formmasse Nr.	Molverhältnis OH : EP	Zeit bis zum Anstieg auf die 10fache Ausgangsviskosität bei 175°C in s	
3	0,8 : 1		59
19	1,0 : 1		68
20	0,6 : 1		47
21	0,4 : 1		40

Tabelle 7

Epoxidharz- formmasse Nr.	Härtung °C / min	Nachhärtung °C / min	Glasübergangstemperatur *) °C
3	190 / 1	190 / 240	161
3	180 / 2	190 / 240	157
3	170 / 3	175 / 480	158
18	175 / 1,5	190 / 240	160
19	190 / 1	190 / 240	156
22	180 / 2	190 / 240	161
22	170 / 3	180 / 240	155
24	175 / 1	220 / 240	164
25	180 / 2	200 / 240	154
26	175 / 1	190 / 240	156
28	190 / 3	190 / 240	153
29	175 / 1,5	190 / 240	158
32	185 / 1,5	190 / 240	154

*) TMA (thermisch-mechanische Analyse)

Tabelle 8

Nr.	Härtung °C / min	Nachhärtung °C / min	α_1 ¹⁾ $10^{-6} \cdot K^{-1}$	α_2 ²⁾ $10^{-6} \cdot K^{-1}$	Elastizitätsmodul ³⁾ in N·mm ⁻²	
					50°C	100°C
3	190 / 1	190 / 240	20	74	10840	10360
3	170 / 3	175 / 480	18	71	11100	10570
18	175 / 1,5	190 / 240	18	68	10500	9700
19	190 / 1	190 / 240	19	75	11230	10640
22	180 / 2	190 / 240	19	68	10300	9800
22	170 / 3	180 / 240	20	71	10100	9300
25	180 / 2	200 / 240	18	71	11360	10810
26	175 / 1	190 / 240	19	72	10340	9840
28	190 / 3	190 / 240	19	79	8200	6600
29	175 / 1,5	190 / 240	27	100	9800	8980
32	185 / 1,5	190 / 240	19	75	10950	10420

- 1) mittlerer Wert im Temperaturbereich 50 bis 100°C
 2) mittlerer Wert im Temperaturbereich 200 bis 250°C
 3) DMA (dynamisch-mechanische Analyse), 1 Hz

Tabelle 9

	Preßmasse (handelsüblich)	Epoxidharz- formmasse 27
Härtung (in der Form)	170-190 / 1-3	170-190 / 1-3
Nachhärtung (im Ofen)	175-190 / 240-360	175-225 / 120-480
Brennverhalten	V-0 / 1,6	V-0 / 1,6
Glasübergangstemperatur 1)	165-166	156-161
Ausdehnungskoeffizient		
α_1 : 50 bis 100°C	18-20	18-20
α_2 : 200 bis 250°C	63-66	69-73
Elastizitätsmodul 2)		
bei 50°C	11500-11600	10800-11700
100°C	10400-10500	10100-11100
200°C	2400-2700	660-860
Glasübergangstemperatur	8500-8800	8600-9400
Zersetzungstemperatur 3)	355-357	368-374

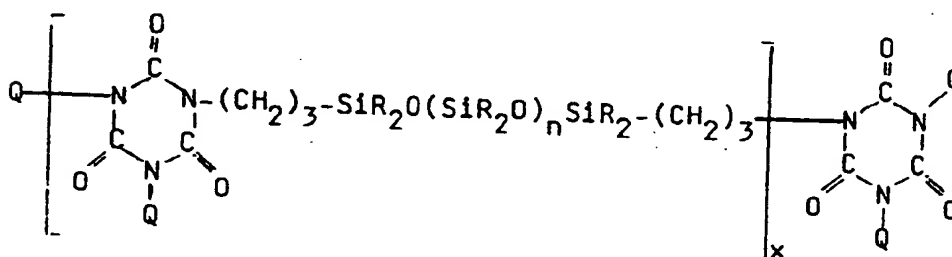
1) TMA, 5 K/min

2) DMA, Zug-Dehnung, 5 K/min, 1 Hz

3) TGA, 2 K/min, 5 % Masseverlust (N₂) (TGA = thermogravimetrische Analyse)

Patentan prüch

1. Verfahren zur Herstellung einer flammwidrig eingestellten, rieselfähigen, latent reaktiven, phenolisch härtbaren Epoxidharzformmasse zur Umhüllung von Bauelementen der Elektronik, **dadurch gekennzeichnet**, daß aus einer Füllstoff enthaltenden, thermisch polymerisierbaren Reaktionsharzmischung von Polyepoxidharz, bestehend aus einer Mischung von di- und multifunktionellen Epoxidharzen, und Polyisocyanatharz mit einem Molverhältnis der Epoxidgruppen zu den Isocyanatgruppen > 1 - unter Verwendung von substituiertem Imidazol als Reaktionsbeschleuniger in einer Konzentration von 0,5 bis 2,5 %, bezogen auf Polyepoxidharz - bei Reaktionstemperaturen bis 200°C eine isocyanatgruppenfreie, latent reaktive prepolymerische Epoxidharzmischung in Pulverform hergestellt wird, und daß die Epoxidharzmischung mit einer pulverförmigen, Füllstoff enthaltenden Phenolharzmischung im Molverhältnis der Epoxidgruppen zu den phenolischen Hydroxylgruppen von 1:0,4 bis 1:1,1 vermischt wird, gegebenenfalls unter Zusatz von Additiven.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Epoxidharz ein Bisphenol A- oder Bisphenol F-Epoxidharz, ein Phenolnovolak- oder Kresolnovolak-Epoxidharz, Triglycidylisocyanurat, Tetraglycidyldiaminodiphenylmethan, ein Polyglycidylphosphorharz oder ein Siliconepoxidharz der allgemeinen Formel



eingesetzt wird, wobei folgendes gilt:

n ist eine ganze Zahl von 0 bis 25,

x ist eine ganze Zahl von 0 bis 3,

R = Alkyl oder Aryl,

Q = $-(\text{CH}_2)_3\text{SiR}_2\text{O}(\text{SiR}_2\text{O})_n\text{SiR}_2\text{R}'$,

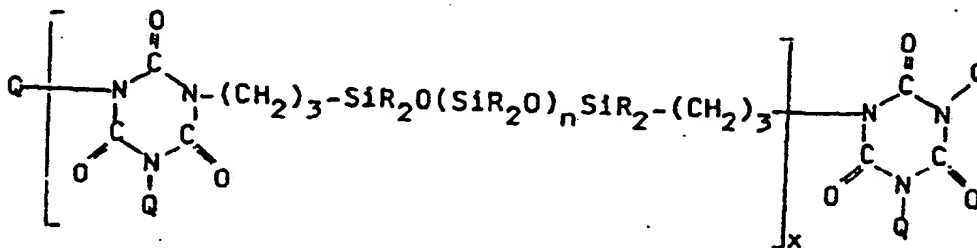
wobei n und R die vorstehend angegebene Bedeutung haben und R' ein epoxyfunktioneller Rest mit 6 C-Atomen ist.

3. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Gehalt an Siliconepoxidharz, bezogen auf die füllstofffreie Reaktionsharzmischung aus Polyepoxid- und Polyisocyanatharz, bis zu 20 % beträgt, vorzugsweise 1 bis 7 %.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß in der Epoxidharzmischung das Molverhältnis von multifunktionellem zu difunktionellem Epoxidharz, bezogen auf die Epoxidgruppen, 0,2 bis 0,75 beträgt.
5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Polyisocyanatharz ein Isomerengemisch von Diisocyanatodiphenylmethan oder von Toluylendiisocyanat oder ein Prepolymer eines Isomerengemisches von Diisocyanatodiphenylmethan eingesetzt wird.
6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß in der Reaktionsharzmischung das Molverhältnis der Epoxidgruppen zu den Isocyanatgruppen 1,5:1 bis 4:1 beträgt.
7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Reaktionsbeschleuniger 2-Ethyl-4-methylimidazol, 2-Phenylimidazol oder 1-Cyanoethyl-2-phenylimidazol eingesetzt wird.
8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Gehalt an Reaktionsbeschleuniger 1,0 bis 1,8 % beträgt, bezogen auf Polyepoxidharz.

9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß als Phenolharz Phenol- oder Kresolnovolak oder Mischungen davon eingesetzt werden.
10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Phenolharzmischung einen Reaktionsbeschleuniger enthält, wobei der Gehalt des Reaktionsbeschleunigers 0,5 bis 1,5 % beträgt, vorzugsweise 0,8 bis 1,2 %, bezogen auf die füllstofffreie Phenolharzmischung.
11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß mineralische Füllstoffe, wie Quarzgut, und/oder keramische Füllstoffe, wie Aluminiumoxid, eingesetzt werden.
12. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Molverhältnis von Epoxidgruppen zu phenolischen Hydroxylgruppen in der härtbaren Epoxidharzformmasse 1:0,6 bis 1:1 beträgt.

Claims

1. A process for the production of a flame-resistant, pourable, latently reactive, phenolically curable epoxy resin moulding material for the encapsulation of electronics components, characterised in that a latently reactive, prepolymeric epoxy resin mixture free of isocyanate groups is produced in powdered form from a filler-containing, thermally polymerisable reaction resin mixture of polyepoxy resin, consisting of a mixture of bi- and multi-functional epoxy resins, and polyisocyanate resin with a molar ratio of the epoxy groups to the isocyanate groups of > 1 using substituted imidazole as reaction accelerator in a concentration of 0.5 to 2.5 % relative to polyepoxy resin at reaction temperatures up to 200°C, and that the epoxy resin mixture is mixed with a powdered, filler-containing phenolic resin mixture in a molar ratio of the epoxy groups to the phenolic hydroxyl groups or 1: 0.4 to 1: 1.1, optionally with the addition of additives.
2. A process according to Claim 1, characterised in that as epoxy resin there is used a bisphenol A- or bisphenol F-epoxy resin, a phenol novolak or cresol novolak epoxy resin, triglycidyl isocyanurate, tetraglycidyl diaminodiphenyl methane, a polyglycidyl phosphorus resin or a silicone epoxy resin of the general formula



wherein

n is a whole number from 0 to 25,

x is a whole number from 0 to 3,

R = alkyl or aryl

Q = $-(CH_2)_3SiR_2O(SiR_2O)_nSiR_2R'$

wherein n and R have the meaning indicated above and R' is an epoxy-functional group having 6 C-atoms.

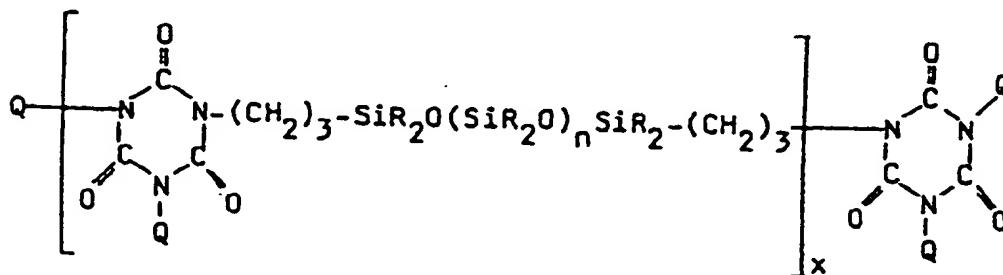
3. A process according to Claim 2, characterised in that the content of silicone epoxy resin, relative to the filler-free reaction resin mixture of polyepoxy- and polyisocyanate resin, amounts to up to 20 %, preferably 1 to 7 %.
4. A process according to one of Claims 1 to 3, characterised in that in the epoxy resin mixture the molar ratio of multi-functional to bi-functional epoxy resin, relative to the epoxy groups, is 0.2 to 0.75.
5. A process according to one or more of Claims 1 to 4, characterised in that an isomer mixture of diisocyanatodiphenyl

methan or of toluylene diisocyanat or a prepolymer of an isomer mixture of diisocyanatodiph nyl methan is used as polyisocyanat resin.

6. A process according to one or more of Claims 1 to 5, characterised in that in the reaction resin mixtur the molar ratio of the epoxy groups to the isocyanat groups amounts to 1.5 : 1 to 4 : 1.
7. A process according to on or more of Claims 1 to 6, characterised in that 2-ethyl-4-methylimidazole, 2-phenylimidazole or 1-cyanoethyl-2-phenylimidazole is used as reaction accelerator.
8. A process according to one or more of Claims 1 to 7, characterised in that the content of reaction accelerator amounts to 1.0 to 1.8 % relative to polyepoxy resin.
9. A process according to one or more of Claims 1 to 8, characterised in that phenol- or cresol novolaks or mixtures thereof are used as phenolic resin.
10. A process according to one or more of Claims 1 to 9, characterised in that the phenolic resin mixture contains a reaction accelerator, the content of the reaction accelerator amounting to 0.5 to 1.5 %, preferably 0.8 to 1.2 %, relative to the filler-free phenolic resin mixture.
11. A process according to one or more of Claims 1 to 10, characterised in that mineral fillers, such as fused quartz, and/or ceramic fillers, such as aluminium oxide, are used.
12. A process according to one or more of Claims 1 to 11, characterised in that the molar ratio of epoxy groups to phenolic hydroxyl groups in the curable epoxy resin moulding material is 1 : 0.6 to 1 : 1.

Revendications

1. Procédé de fabrication d'une masse à mouler en résine époxy ignifugée, à écoulement libre, à réactivité latente et durcissable phénoliquement pour le revêtement de composants électroniques, caractérisé en ce qu'on prépare à partir d'une composition de résine de réaction thermiquement polymérisable contenant une matière de charge, de résine polyépoxy, constituée d'une composition de résines époxy di- et polyfonctionnelles, et de résine polyisocyanate avec un rapport molaire des groupes époxy aux groupes isocyanates > 1 - en utilisant de l'imidazole substitué à titre d'accélérateur de réaction en une concentration de 0,5 à 2,5 %, par rapport à la résine polyépoxy - à des températures de réaction jusqu'à 200 °C, une composition de résine époxy prépolymère à réaction latente et exempte de groupes isocyanates sous forme de poudre, et en ce que la composition de résine époxy est mélangée à une composition de résine phénolique sous forme de poudre, contenant une matière de charge, dans un rapport molaire des groupes époxy aux groupes hydroxyles phénoliques de 1 : 0,4 à 1 : 1,1, en ajoutant éventuellement des additifs.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on utilise à titre de résine époxy une résine époxy de bisphénol A ou de bisphénol F, une résine époxy de phénol-novolaque ou de crésol-novolaque, de l'isocyanurate triglycidyle, du tétraglycidyl-diaminodiphénylméthane, une résine de polyglycidylphosphore ou une résine époxy de silicone répondant à la formule générale



où vaut ce qui suit :

n est un nombre entier de 0 à 25,

x est un nombre entier de 0 à 3,

R représente un groupe alkyle ou un groupe aryle,

Q représente un groupe $-(CH_2)_3SiR_2O(SiR_2O)_nSiR_2R'$,

où n et R présentent la signification indiquée précédemment et R' est un résidu époxy fonctionnel avec 6 atomes de carbone.

3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que la teneur en résine époxy de silicone, par rapport à la composition de résine de réaction exempte de matière de charge, constituée de résine polyépoxy et polyisocyanate vaut jusqu'à 20 %, de préférence de 1 à 7 %.
4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que, dans le mélange de résine époxy, le rapport molaire de la résine époxy polyfonctionnelle à la résine époxy difonctionnelle, par rapport aux groupes époxy, vaut 0,2 à 0,75.
5. Procédé selon une ou plusieurs des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que, à titre de résine polyisocyanate, on utilise un mélange d'isomères de diisocyanatodiphénylméthane ou de diisocyanate de toluène ou un prépolymère d'un mélange d'isomères de diisocyanatodiphénylméthane.
6. Procédé selon une ou plusieurs des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que dans la composition de résine de réaction le rapport molaire des groupes époxy aux groupes isocyanates vaut 1,5 : 1 à 4 : 1.
7. Procédé selon une ou plusieurs des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'on utilise à titre d'accélérateur de réaction du 2-éthyl-4-méthylimidazole, du 2-phénylimidazole ou du 1-cyanoéthyl-2-phénylimidazole.
8. Procédé selon une ou plusieurs des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que la teneur en accélérateur de réaction vaut 1,0 à 1,8 %, par rapport à la résine polyépoxy.
9. Procédé selon une ou plusieurs des revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'on utilise à titre de résine phénolique des phénol-novolaques ou des crésol-novolaques, ou des mélanges de celles-ci.
10. Procédé selon une ou plusieurs des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que la composition de résine phénolique contient un accélérateur de réaction, la teneur en accélérateur de réaction valant 0,5 à 1,5 %, de préférence 0,8 à 1,2 %, par rapport à la composition de résine phénolique exempte de matière de charge.
11. Procédé selon une ou plusieurs des revendications 1 à 10, caractérisé en ce qu'on utilise des matières de charge minérales, telles que la silice vitreuse et/ou des matières de charge céramiques, telles que l'oxyde d'aluminium.
12. Procédé selon une ou plusieurs des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que le rapport molaire des groupes époxy aux groupes hydroxyles phénoliques dans la masse à mouler de résine époxy durcissable vaut 1 : 0,6 à 1 : 1.

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets

(11) Publication number:

0 147 548

B1

(12)

EUROPEAN PATENT SPECIFICATION

(45) Date of publication of patent specification: 13.09.89

(51) Int. Cl.⁴: C 07 C 122/00, C 08 G 73/06

(21) Application number: 84112194.0

(22) Date of filing: 11.10.84

ERRATUM

(SEITE, SPALTE, ZEILE)
(PAGE, COLUMN, LINE)
(PAGE, COLONNE, LIGNE)

DIE TEXTSTELLE :
TEXT PUBLISHED :
LE PASSAGE SUIVANT :

LAUTET BERICHTIGT:
SHOULD READ :
DEVRAIT ETRE LU :

an average or more than	5
tetrachloro-2,2-2,2',6,6'-	6
tetrachloro	
[p-cyanoatophenylisopropyl]-	6
(4-cyanatophenylisopropyl]	6
[4-cyanatophenyl sulfone)-	6
phenoxy]-diphenyl sulfone,	
4,4'-bis-[4-cyano)-	
diphenoxyl]	
with formaldehye in acid	6
this invention	6
integer of between about 0	14
Anthracen oder biaromatische	15
Cyanat nach Anspruch 7,	16
aromatischen Polycyantes	16

19	an average of more than
7	tetrachloro-2,2'-dicyanatodi-
	phenyl,2,2',6,6'-tetrachloro
10	[p-cyanatophenylisopropyl]-
15	(4-cyanatophenylisopropyl)
16	[(4-cyanatophenyl sulfone)-
	phenoxy]-diphenyl sulfone,
	4,4'-bis-[4-(4-canato)-
	diphenoxy]
23	with formaldehyde in acid
36	this invention in the cyclo-
	trimerization process results
13	integer of between 0
26	Anthracen oder biatomatische
52	Cyanat nach Anspruch 9,
54	aromatischen Polycyanates

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Publication number:

0 147 548
A2

(12)

EUROPEAN PATENT APPLICATION

(21) Application number: 84112194.0

(22) Date of filing: 11.10.84

(51) Int. Cl.⁴: C 07 C 122/00
C 08 G 73/06

(30) Priority: 16.11.83 US 552234

(43) Date of publication of application:
10.07.85 Bulletin 85/28

(84) Designated Contracting States:
AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE

(71) Applicant: THE DOW CHEMICAL COMPANY
Dow Center 2030 Abbott Road Post Office Box 1967
Midland Michigan 48640(US)

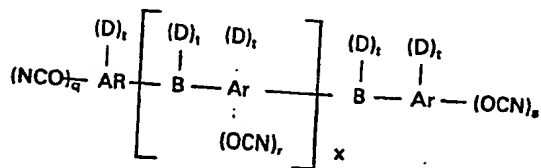
(72) Inventor: Woo, Edmund P.
300 Mayfield
Midland Michigan 48640(US)

(72) Inventor: Murray, Daniel J.
3082 Shattuck Arms, Apt. 10
Saginaw Michigan 48603(US)

(74) Representative: Hann, Michael, Dr. et al,
Patentanwälte Dr. Michael Hann Dr. H.-G. Sternagel
Marburger Strasse 38
D-6300 Giessen(DE)

(54) Novel polyaromatic cyanates.

(57) This invention relates to a polyaromatic cyanate which corresponds to the formula



wherein

Ar is an aromatic radical;

B is a C₇₋₂₀ polycyclic aliphatic radical;

D is independently in each occurrence any non-active hydrogen-containing substituent;

q, r and s are independently in each occurrence the integers 0, 1, 2 or 3; with the proviso that the sum of q, 4 and s is greater than r equal to 2;

t is independently in each occurrence an integer between about 0 and 4 inclusive; and

x is a number between about 0 and 5 inclusive.

Another aspect of this invention is a novel polytriazine which comprises the reaction product of the polyaromatic cyanate esters of this invention. The novel polytriazines may further comprise the reaction product of the novel polyaromatic cyanates of this invention in admixture with other

0 147 548 A2

NOVEL POLYAROMATIC CYANATES

(E-1825)

Background of the Invention

The invention relates to novel polyaromatic cyanates, a novel process for preparing the polyaromatic cyanates and to novel polytriazines prepared from the
5 polyaromatic cyanates.

It is known from German Patent Specification No. 1,190,184 that high molecular weight polytriazines can be obtained by polymerizing difunctional or polyfunctional aromatic cyanates at elevated temperature, optionally in the presence of polymerization promoters.
10 The polymers are characterized for example by their remarkable stability at elevated temperatures and they are duroplastic in character after tempering for a sufficiently long period. The resistance of the polytriazines to acids and various solvents may also be emphasized.
15 sized.

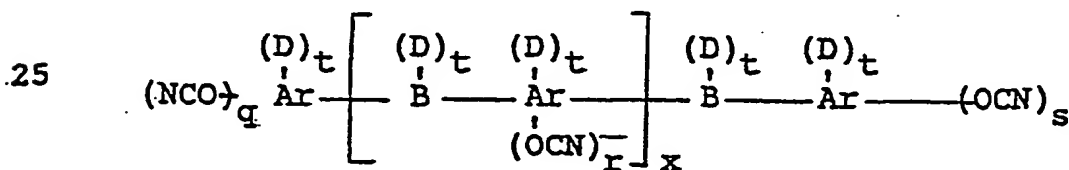
In addition, it was found by V. V. Korchak et al. (cf. Vysokomolekulyarnye Soedineniya 1974, number 1, pages 15 to 21) that the thermal and thermo-oxidative destruction of polytriazines based on aromatic cyanates is greatly influenced by moisture.

Finally, it is known from German Patent 1,720,740 that polyfunctional aromatic cyanates can be combined with powder-form and/or fibrous fillers or reinforcing materials and subjected either to a preliminary or subsequent heat treatment at about 50°C to 150°C, the resulting molding composition molded and hardened at temperatures in the range from about 150°C to 250°C. In many cases the resulting moldings also show inadequate thermal stability after storage in a moist, tropical atmosphere.

Polyaromatic cyanates which prepare polytriazines which are hydrolytically stable are needed. Polyaromatic cyanates which are useful in preparing polyaromatic triazines which are thermally stable are further needed.

Summary of the Invention

The invention involves a polyaromatic cyanate which corresponds to the formula



wherein:

Ar is an aromatic radical;

B is a C₇₋₂₀ polycyclic aliphatic radical;

5. D is any nonactive hydrogen-containing substituent;

q, r and s are independently in each occurrence the integers 0, 1, 2, or 3; with the proviso that the sum of q, r and s is greater than or equal to 2;

10. t is independently in each occurrence an integer of between about 0 and 4; and

x is a number between about 0 and 5.

Another aspect of this invention is a method for the preparation of the polyaromatic cyanates. This process generally comprises first preparing a cyanogen chloride in situ by contacting a solution of chlorine in a chlorinated hydrocarbon with an aqueous solution of alkali metal cyanide. Then the aqueous layer containing the alkali metal chloride by-product is separated from the chlorinated hydrocarbon layer containing the cyanogen chloride. Then a solution of a polycyclic bridged hydroxy-substituted polyaromatic phenol in a suitable solvent is contacted with the cyanogen chloride solution in the presence of a tertiary amine to prepare the polyaromatic cyanates of this invention.

Another aspect of this invention is a novel polytriazine which comprises the reaction product of the polyaromatic cyanate esters of this invention. The novel

polytriazines may further comprise the reaction product of the novel polyaromatic cyanates of this invention in admixture with other cyanates known in the art as useful for the preparation of polytriazines.

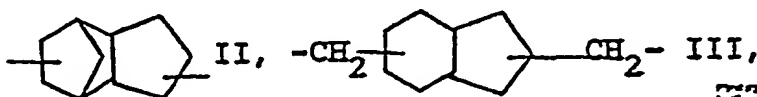
- 5 The novel polyaromatic cyanates of this invention prepare polytriazines which are surprisingly more stable to hydrolysis than prior art polytriazines.

10 The polytriazines of this invention can be used as cure-in-place resins or fabricated in the form of shaped articles, where thermal stability, chemical inertness and solvent resistance are desirable or required.

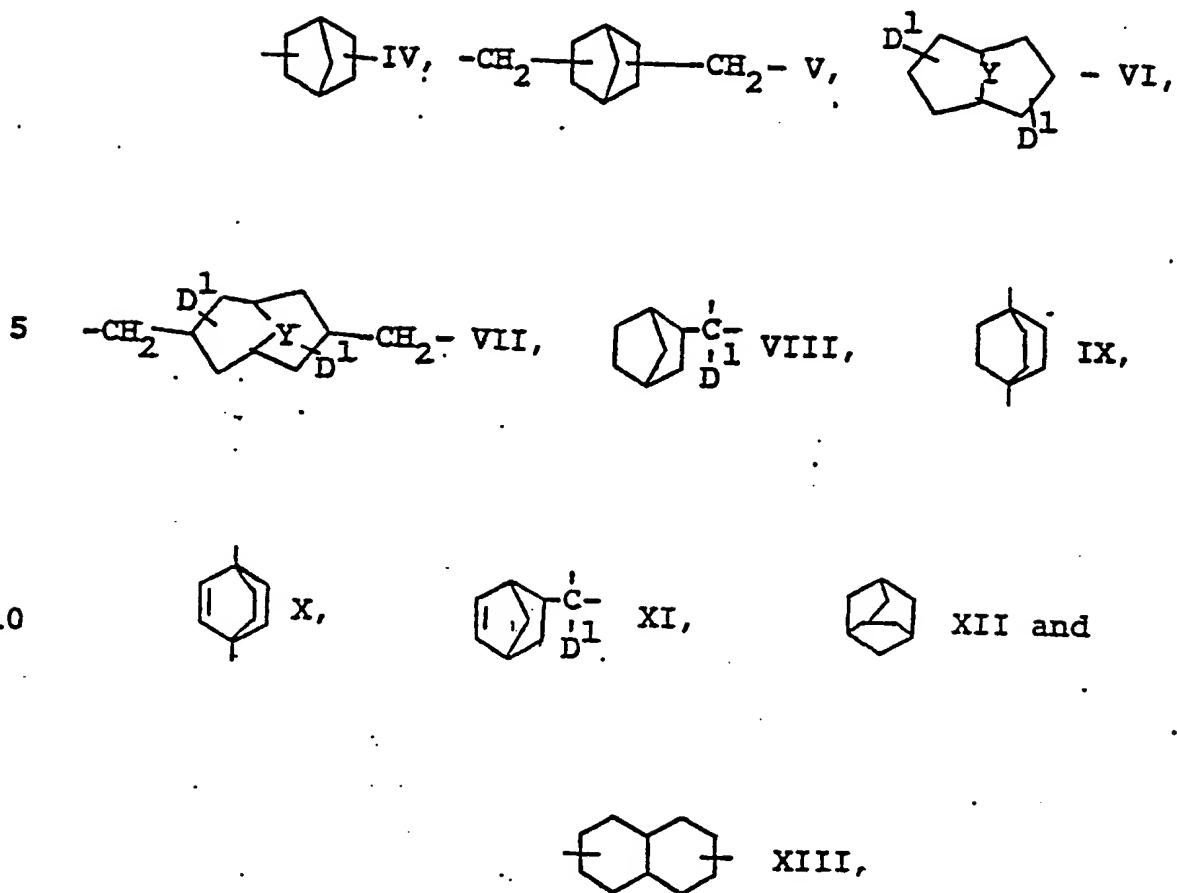
Detailed Description of the Invention

15 Aromatic radical, Ar, refers herein any radical containing an aromatic group. Examples of aromatic radicals include benzene, naphthalene, phenanthracene, anthracene, or biaromatic radicals, or two or more aromatic radicals bridged by alkylene moieties. Ar is preferably a benzene, naphthalene, biphenyl, benaphthyl, or a diphenylalkylene radical. Ar is more preferably a
20 benzene radical.

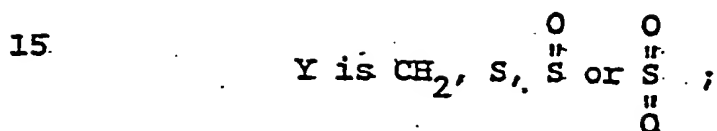
 Polycyclic aliphatic radical refers herein to any aliphatic radical which contains two or more cyclic rings. The polycyclic aliphatic radicals may contain one or more double or triple bonds. Preferred
25 polycyclic aliphatic radicals correspond to the formulas



referred to



wherein:



and D¹ is C₁₋₅ alkyl.

20 B is more preferably a radical which corresponds to one of the formulas II, III, IV, V, VI, VII, VIII or XIII with radicals corresponding to formulas II,

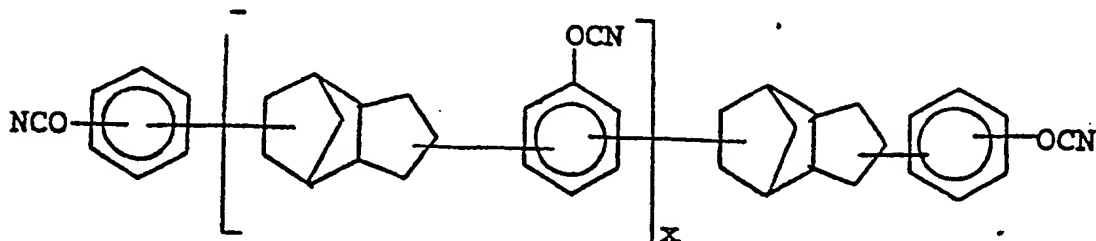
III, IV, V or XIII being even more preferred, and radicals corresponding to formula II being most preferred.

D is any substituent which can be substituted on an organic hydrocarbon radical, with the exception that the substituent cannot contain an active hydrogen atom. Substituents within the scope of this invention are well-known to those skilled in the art. Active hydrogen atom means herein a hydrogen atom which is bonded to an oxygen, sulfur or nitrogen atom. Examples of substituents within the scope of D include alkyl, alkenyl, alkynyl, aryl, alkaryl aralkyl, halo, alkoxy, nitro, carboxylate, sulfone, sulfide or carbonate moieties. Preferred substituents are C₁₋₁₀ alkyl, C₁₋₁₀ alkenyl, nitro, and halo moieties, with C₁₋₃ alkyl, C₁₋₃ alkynyl, bromo and chloro moieties being most preferred.

Preferably, q, r and s are independently 1 or 2, and are most preferably 1. Preferably, t is independently an integer of 0, 1 or 2, more preferably 0 or 1, and most preferably 0. Preferably, x is between about 0 and 2 inclusive, and more preferably between about 0 and 1 inclusive.

The polyaromatic cyanates of this invention usually exist as a mixture of many isomers. Further, these polyaromatic cyanates usually are found as a mixture of compounds in which x is between 0 and 5. Usually the number given for x in a particular mixture is an average number.

In one preferred embodiment the polyaromatic cyanates correspond to the formula



wherein x is a real number of between about 0 and 5, inclusive.

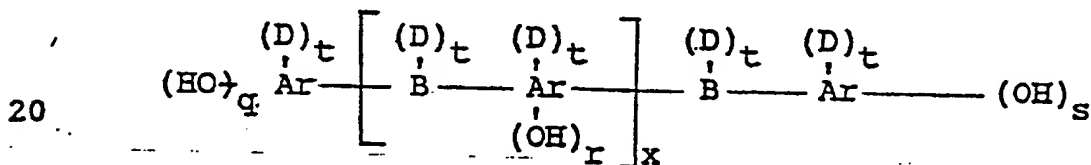
The polyaromatic cyanate esters of this invention are generally prepared by contacting a suitable polyaromatic phenol with cyanogen chloride, in the presence of a tertiary amine. It is preferable to prepare the cyanogen chloride in situ by contacting a solution of chlorine in a chlorinated hydrocarbon solvent with an aqueous solution of an alkali metal cyanide. The reaction mixture separates into an organic layer of the chlorinated hydrocarbon containing the cyanogen chloride and an aqueous layer containing the alkali metal chloride salt. Generally, the alkali metal cyanide and chlorine are reacted in a molar ratio of between 1.0:1.0 and 1.0:1.15, preferably between about 1.0:1.0 and 1.0:1.05; and most preferably about 1.0:1.0. An excess of either may result in undesirable consequences, that is, excess chlorine may later react with the phenol, and excess alkali metal cyanide may result in a lower product purity. This contacting is done at a temperature of 0°C or below, preferably less than -15°C. Above 0°C the cyanogen chloride will trimerize. Preferable solvents for the chlorine are

the aliphatic chlorinated hydrocarbons, such as methyl chloride, chloroform, 1,1,1-trichloroethane and the like. The preferred alkali metal cyanide is sodium cyanide.

5 The aqueous layer and organic layer are then separated. The separation of the organic layer from the aqueous layer is advantageous as the presence of the aqueous layer in further processing adversely affects the purity of the polyaromatic cyanates eventually prepared.

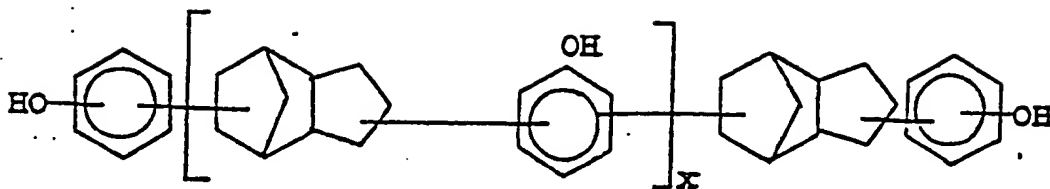
10 The organic layer containing the cyanogen chloride is then contacted with a polycyclic bridged hydroxy-substituted polyaromatic compound dissolved in a suitable solvent in the presence of a tertiary amine.

15 Polycyclic bridged hydroxy-substituted polyaromatic compounds useful in this process correspond to the formula



wherein Ar, B, D, q, r, s, t and x are as defined hereinbefore.

25 In one preferred embodiment the polycyclic bridged hydroxy-substituted polyaromatic compounds correspond to the formula



wherein x is as defined hereinbefore. The polycyclic
 5 bridged hydroxy-substituted polyaromatic compounds used
 usually exist as a mixture of isomers. Further, the poly-
 cyclic bridged hydroxy-substituted polyaromatic compounds
 are found as a mixture of compounds in which x is between
 0 and 5. Usually the number given for x is an average num-
 10 ber. The solvents used for the polycyclic bridged hydroxy-
 substituted polyaromatic compounds are secondary alcohols,
 tertiary alcohols, or chlorinated hydrocarbons. Preferred
 solvents are secondary alcohols or aliphatic chlorinated
 hydrocarbons, with isopropyl alcohol and methylene chloride
 15 most preferred.

The process is preferably done at a tempera-
 ture of 0°C or below, more preferably -15°C or below.

For complete conversion of the hydroxy moi-
 eties on the aromatic radicals to cyanate moieties, at
 20 least 1 mole of cyanogen chloride for each hydroxy equiv-
 alent is needed. It is preferable to use an excess of
 10 mole percent of cyanogen chloride for each hydroxy
 equivalent to insure complete conversion.

The tertiary amine acts as a hydrochloride:
 25 acceptor, and as a result a tertiary amine hydrochloride
 salt is a by-product of the process. Generally, at least

one mole of tertiary amine for each hydroxy equivalent is used. Hydroxy equivalent refers herein to the average molecular weight of the polycyclic bridged hydroxy-substituted polyaromatic compound divided by the average number of hydroxy moieties per molecule.

The polyaromatic cyanates can be recovered from the reaction solution in the following manner: The reaction mixture is first contacted with a dilute aqueous solution of base, such as a bicarbonate, to remove the excess cyanogen chloride. Then the reaction mixture is contacted with water to remove the tertiary amine hydrogen chloride salt. Thereafter, the reaction solution is contacted with a dilute aqueous acid solution to neutralize any base present. A 1-20 weight percent solution of hydrochloride, phosphoric or sulfuric acid can be used, preferably a 5-10 weight percent solution. The reaction solution is then contacted with water to remove any impurities which may be present. The reaction solution is dried over a dessicant to remove the water, and the solvent is stripped off.

The polyaromatic cyanate recovered is of surprisingly high purity and can be used directly to prepare polytriazines.

The polycyclic bridged hydroxy-substituted polyaromatic compounds useful in this invention can be prepared by reacting an aromatic compound, containing at least one aromatic hydroxy moiety and one position on the aromatic ring which can be alkylated, with an unsaturated polycyclic aliphatic compound under conditions such

that a polycyclic bridged hydroxy-substituted polyaromatic compound useful in this invention is prepared.

Suitable substituted aromatic hydroxy compounds which can be employed herein include any such compounds which contain one or two aromatic rings, at least one phenolic hydroxyl group and at least one ortho or para ring position with respect to a hydroxyl group available for alkylation.

Particularly suitable hydroxy-substituted aromatic compounds which can be employed herein include, for example, phenol, chlorophenol, bromophenol, methylphenol, hydroquinone, catechol, resorcinol, guaiacol, pyrogallol, phloroglucinol, isopropylphenol, ethylphenol, propylphenol, t-butylphenol, isobutylphenol, octylphenol, nonylphenol, cumylphenol, p-phenylphenol, o-phenylphenol, m-phenylphenol, bisphenol A, dihydroxydiphenyl sulfone, mixtures thereof and the like.

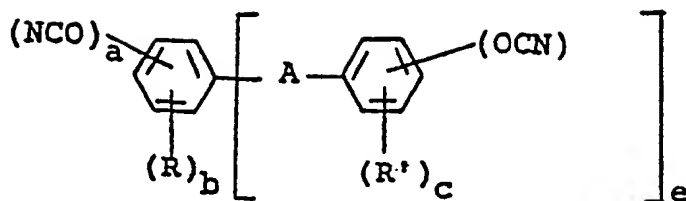
The hydroxy-substituted polyaromatic compound is contacted with the unsaturated polycyclic aliphatic compound optionally in the presence of a solvent. Preferred solvents include chlorinated hydrocarbons, aliphatic hydrocarbons, aromatic hydrocarbons and nitro-substituted hydrocarbons. In general the hydroxy-substituted polyaromatic compound is contacted with the unsaturated polycyclic aliphatic compound in a mole ratio of between about 20.0:1.0 and 1.0:1.0, preferably between about 10.0:1.0 and 1.5:1.0.

These reactants are preferably contacted in the presence of a catalyst.

Acid catalysts which can be employed herein include, for example, Lewis acids, alkyl, aryl and aralkyl sulfonic acids, and disulfonic acids of diphenyloxide and alkylated diphenyloxide, sulfuric acid, mixtures thereof and the like. Preferable catalysts are such Lewis acids as BF_3 gas, organic complexes of boron trifluoride such as those complexes formed with phenol, cresol, ethanol, acetic acid and the like. Also Lewis acids include aluminum chloride, zinc chloride, stannic chloride, and the like. Also catalysts include, for example, activated clays, silica, silica-alumina complexes, and the like.

In preparing the compounds which contain an average of more than one phenolic hydroxyl group and more than one aromatic ring per molecule, the reaction between the phenolic hydroxyl-containing compounds and the unsaturated hydrocarbons can be conducted at temperatures of from about 33°C to about 270°C , preferably from about 33°C to about 210°C .

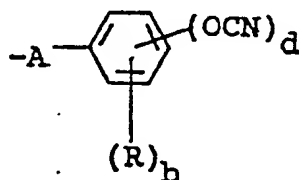
The polyaromatic cyanates of this invention are useful in preparing polytriazines. The polytriazines of this invention comprise the reaction product of (a) between about 1 and 100 percent by weight of the polyaromatic cyanate of this invention, and (b) between about 0 and 99 percent by weight of a cyanate which is useful for preparing triazines, such cyanates being well-known to those skilled in the art. The prior art cyanates useful in this invention include those corresponding to the formula $\text{Ar}\{\text{OCN}\}_n^-$ wherein Ar is an aromatic radical, and n is an integer of from 1 to 5. Preferable cyanates include those corresponding to the formula



wherein

5 each R is the same or different and represents hydrogen, halogen, straight and branched C₁-C₂₀ alkyl, phenyl, alkoxy radicals having from 1 to 4 carbon atoms, alkoxy carbonyl radicals having from 1 to 4 carbon atoms in the alkyl group;
10 or two adjacent radicals R on the same nucleus may together form a carbocyclic 5- or 6-membered ring, two adjacent radicals R may, together with a hetero atom (O, S, N), form a 5- or 6-membered heterocyclic ring,

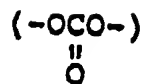
15 R' has the same meaning as R or represents the group



20

A represents a direct bond, a C₁-C₂₀ alkylene group optionally substituted by C₁-C₄ alkyl or phenyl, a cycloaliphatic or aromatic 5- or 6-membered ring optionally interrupted by oxygen, a sulfonyl group (-SO₂-), a carbonyl dioxide group,

25



or a carbonyl group;

- 5 a represents a number of from 1 to 5 when $e \geq 1$, and a number of from 2 to 5 when $e=0$;
 b represents 5-a when $e \geq 1$ and 6-(a+d) when $e=0$;
 c represents 5-d;
 10 d represents a number of from 0 to 5, and
 e represents 0, 1, 2 or 3,

with a proviso that the sum of a and d is always a number from 2 to 5.

- The following compounds are specifically
 15 mentioned as examples of conventional cyanates within one or more of the formulas noted above: 1,3- and 1,4-dicyanatobenzene, 2-tert-butyl-1,4-dicyanatobenzene, 2,4-dimethyl-1,3-dicyanatobenzene, 2,5-di-tert-butyl-1,4-dicyanatobenzene, tetramethyl-1,4-dicyanatobenzene,
 20 2,4,6-trimethyl-1,3-dicyanatobenzene, 4-chloro-1,3-dicyanatobenzene, 1,3-, 1,4-, 1,5-, 1,6-, 1,7-, 1,8-, 2,6- or 2,7-dicyanatonaphthalene, 1,3,5-tricyanatobenzene; 4,4'-dicyanatodiphenyl, 2,2'-dicyanatodiphenyl, 3,3',5,5'-tetramethyl-4,4'-dicyanatodiphenyl, 3,3',5,5'-tetrachloro-4,4'-
 25 -dicyanatodiphenyl, 3,3',5,5'-tetrachloro-2,2'-dicyanatodiphenyl, 2,2',6,6'-tetrachloro-4,4'-dicyanatodiphenyl, 4,4'-bis-[(3-cyanato)-phenoxy]-diphenyl, 4,4'-bis-[(4-cyanato)-phenoxy]-diphenyl; 2,2'-dicyanato-1,1'-binaphthyl;

4,4'-dicyanatodiphenyl ether, 3,3',5,5'-tetramethyl-4,4'-
-dicyanatodiphenyl ether, 3,3',5,5'-tetrachloro-4,4'-di-
cyanatodiphenyl ether, 4,4'-bis-[p-cyanatophenoxy]-diphe-
nyl ether, 4,4'-bis-[p-cyanatophenylisopropyl]-diphenyl
5 ether, 4,4'-bis-[p-cyanatophenoxy]-benzene, 4,4'-bis-[m-
-cyanatophenoxy]-diphenyl ether, 4,4'-bis-[4-(4-cyanato-
phenoxy)-phenyl sulfone]-diphenyl ether; 4,4'-dicyanato-
diphenyl sulfone, 3,3',5,5'-tetramethyl-4,4'-dicyanato-
diphenyl sulfone, 3,3',5,5'-tetrachloro-4,4'-dicyanato-
10 diphenyl sulfone, 4,4'-bis-[p-cyanatophenylisopropyl]-
-diphenyl sulfone, 4,4'-bis-[(4-cyanato)-phenoxy]-diphe-
nyl sulfone, 4,4'-bis-[(3-cyanato)-phenoxy]-diphenyl sul-
fone, 4,4'-bis-[4-(4-cyanatophenylisopropyl)-phenoxy]-
-diphenyl sulfone, 4,4'-bis-[4-cyanatophenyl sulfone)-
15 -phenoxy]-diphenyl sulfone, 4,4'-bis-[4-(4-cyanato)-di-
phenoxy]-diphenyl sulfone, 4,4'-dicyanatodiphenyl meth-
ane, 4,4'-bis-[p-cyanatophenyl]-diphenyl methane, 2,2-
-bis-(p-cyanatophenyl)-propane, 2,2-bis-(3,5-dimethyl-
-4-cyanatophenyl)-propane, 2,2-bis-(3,5-dichloro-4-cya-
20 natophenyl)-propane, 1,1-bis-[p-cyanatophenyl]-cyclohex-
ane, bis-[2-cyanato-1-naphthyl]-methane, 1,2-bis-[p-cya-
natophenyl]-1,1,2,2-tetramethyl ethane, 4,4'-dicyanato-
benzophenone, 4,4'-bis-(4-cyanato)-phenoxybenzophenone,
1,4-bis-[p-cyanatophenylisopropyl]-benzene, 2,2',5,5'-
25 -tetracyanatodiphenyl sulfone; polycyanic acid esters
of novolaks (reaction products of phenol or alkyl- or
halogen-substituted phenols with formaldehyde in acid
solution) having from 3 to 5 OCN groups and the like.
Preferred conventional cyanate containing compounds
30 include 2,2-bis(p-cyanatophenyl)-propane and 2,3-bis-
(3,5-dibromo-4-cyanatophenyl)-propane.

The polytriazines of this invention preferably comprise the reaction product of (a) between about 25 and 100 percent by weight of the polyaromatic cyanates of this invention, and (b) between 0 and 75 percent by weight of a cyanate which is useful in preparing polytriazines. More preferably, the polytriazines of this invention comprise the reaction product (a) between about 50 and 100 percent by weight of a polyaromatic cyanate of this invention, and (b) between about 0 and 50 percent by weight of a cyanate useful in preparing polytriazines. The prior art cyanates may comprise mono-, di- and polycyanates.

The polytriazines of this invention may comprise up to 30 percent of monocyanate compounds, for example, $\text{Ar}(\text{OCN})_n$ wherein $n=1$. The use of monocyanates give the polytriazines modified properties, for example, solubility, glass transition temperature, moisture resistance and impact resistance.

The formation of polytriazines arise from the cyclotrimerization of aryl cyanates to prepare 1,3,5-triaryloxytriazines. The use of the difunctional and polyfunctional polyaromatic cyanates of this invention in the cyclotrimerization process results in the preparation of a three dimensional network polymer which is hard, infusible and insoluble.

The term polytriazines as used in this invention refer to both fully cured polytriazine polymers; and partially cured polytriazine prepolymers. Fully cured polytriazines are essentially free of cyanate functionalities. The prepolymers are cyanate group-containing

polytriazines of liquid, wax-like or solid consistency and are soluble in organic solvents. These prepolymers are highly stable in storage. These prepolymers may be later converted to high molecular weight polytriazines. .
5 when exposed to polymerization conditions. Prepolymers are prepared to permit easy handling of a resin prior to final use. Further, these prepolymers are useful in the production of coatings on such substrates as metals, ceramics, glass and earthenware, and as impregnating lacquers
10 or laminating resins.

In the preparation of the polytriazines, aromatic polycyanates are contacted in the presence of a catalyst at a temperature of between about 20°C and 200°C, optionally in the presence of a solvent. Preferable temperatures are between about 80°C and 180°C. The prepolymers are prepared by the same process, except either a
15 lower temperature or a lower amount of catalyst is used, so that the aromatic polycyanates do not completely polymerize.

20 The rate of polymerization is dependent upon the temperature and the catalyst amount. As either, or both, increase, the rate of polymerization increases. At higher temperatures, a lower amount of catalyst is necessary for the desired amount of polymerization than is
25 necessary at lower temperatures.

Useful catalysts include acids, bases, salts, nitrogen and phosphorus compounds, for example, Lewis acids such as AlCl_3 , BF_3 , FeCl_3 , TiCl_4 , ZnCl_2 , SnCl_4 ; proton acids such as HCl , H_3PO_4 ; aromatic hydroxy compounds such as phenol, p-nitrophenol, pyrocatechol, dihydroxy naphthalene, sodium hydroxide, sodium methylete,
30

sodium phenolate, trimethylamine, triethylamine, tributylamine, diazobicyclo-(2,2,2)-octane, quinoline, isoquinoline, tetrahydroisoquinoline, tetraethyl ammonium chloride, pyridine-N-oxide, tributylphosphine, phospholine- Δ^3 -1-oxa-1-phenyl, zinc octoate, tin octoate, zinc naphthenate, cobalt salts of C_{6-20} carboxylic acids and mixtures thereof. Preferable catalysts are the cobalt salts of C_{6-20} carboxylic acids, with cobalt naphthenate and cobalt octoate being most preferred.

10 Generally, any amount of catalyst which catalyzes the preparation of polytriazines is suitable. Preferably, between about 0.001 and 10 percent by weight of the cyanates of catalyst is used.

15 Solvents useful in this invention can be any compound which dissolves the aromatic polycyanates and does not interfere with the reaction. Suitable solvents include aromatic hydrocarbons, alcohols and ketones.

20 The polyfunctional aromatic polycyanates may be combined with the powder-form or fibrous fillers or reinforcing materials either before or after heat treatment of the aromatic polycyanates and by basically any method. For example it is possible to impregnate powder-form or fibrous fillers or reinforcing materials such as quartz sand or glass cloths, with the aromatic cyanates, optionally in solution. Examples of the solvents which may be used for this purpose and which, generally, have to be removed again afterwards, are inert solvents such as methylene chloride, acetone, methylethyl ketone, xylene, ethyl acetate benzene, toluene, tetrahydrofuran,

chlorobenzene, dibutyl ether, dimethyl formamide and tetramethylene sulfone.

Suitable fillers and reinforcing materials are, generally, in any powder form and/or fibrous products, for example, of the type commonly used in the production of moldings based on unsaturated polyester resins or epoxide resins. Examples of products such as these are, primarily, granular fillers such as quartz powder, ground shale, asbestos powder, powdered corundum, chalk, iron powder, aluminum powder, sand, gravel and other fillers of this kind, also inorganic or organic fibers, more especially glass fibers in the usual textile forms of fibers, filaments, rovings, yarns, nonwovens, mats and cloths, etc. In this connection, amino silane-based finishes have proven to be particularly effective. It is also possible to use corresponding textile structures of organic, preferably synthetic fibers (polyamides, polyesters) or on the basis of quartz, carbon, metals, etc., as well as monocrystals (whiskers).

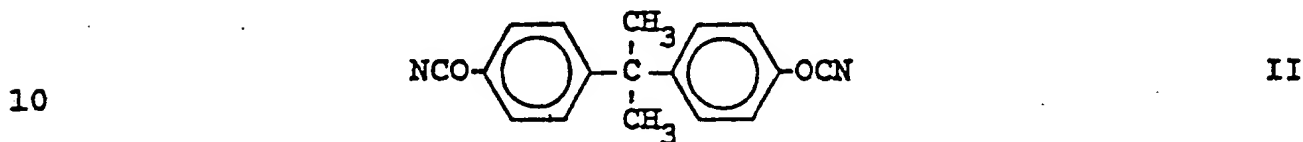
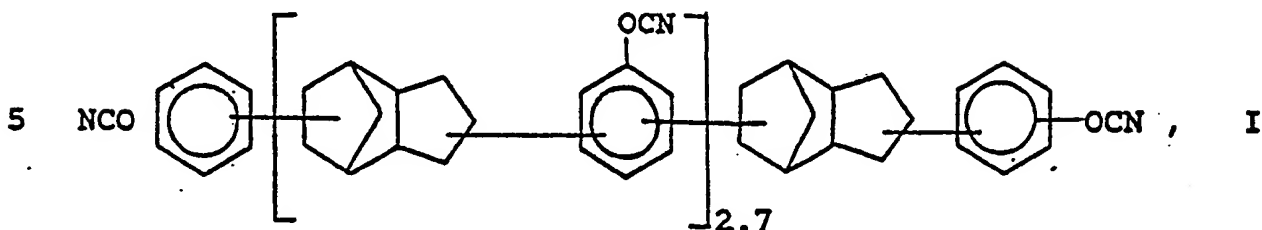
The end products combined with fillers or reinforcing materials may be used in particular in vessel and pipe construction by the winding technique, in electrical engineering, in mold construction and tool making and also in the construction of heavily stressed components, in the lightweight construction of vehicles in aeronautical and astronautical engineering.

Specific Embodiments

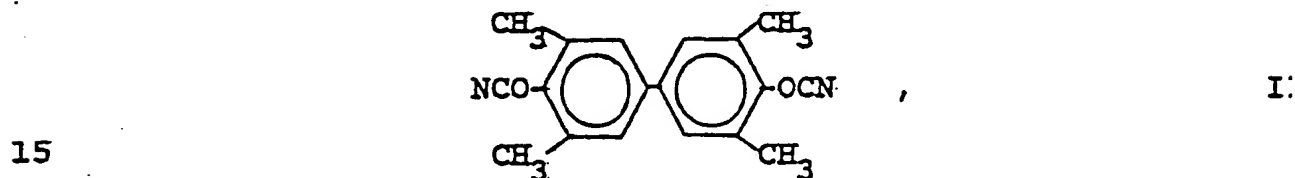
The following examples are included for illustrative purposes only, and are not intended to limit the scope of the invention or claims.

Example 1

Polytriazine castings of each of the following cyanate-containing compounds are prepared.



and



wherein formula I is an example of this invention and formulas II and III are not.

20 The polytriazine castings of the aromatic cyanates of formulas I and II are prepared by heating about 6 g of the respective cyanate along with about 200 parts per million of cobalt naphthenate at 150°C for 1 hour and 20 minutes and then at 200°C for 3 hours.

The castings of formula III are prepared by heating about 6 g of formula III along with about 200 parts per million of cobalt naphthenate at 180°C for 2 hours and 250°C for 90 minutes.

5 All of the castings are monitored by differential scanning calorimetry to insure the castings have no uncured cyanate functionalities.

10 A casting of each of the polytriazines is exposed to the following test conditions. In Test 1, the castings are boiled in water for 96 hours. In Test 2, the castings are immersed in 20 weight percent hydrochloric acid for 2.5 hours at room temperature and then at reflux for 4.5 hours. In Test 3, the castings are immersed in 40 weight percent sodium hydroxide at room temperature for 2.5 hours, then at reflux for 4.5 hours.

15 Each casting is weighed before and after each test. Table I compiles the test results.

TABLE I

20 Test	Weight Change (%)		
	Cyanate I	Cyanate II	Cyanate III
1	+0.63	+ 1.08	+1.26
2	+0.26	- 4.35	+1.55
3	-1.69	-28.68	-5.78

25 The weight gains are due to the adsorption of water by the samples. The weight losses are due to

the decomposition of the polymer due to hydrolysis. Generally, water is adsorbed by the polymer prior to hydrolysis.

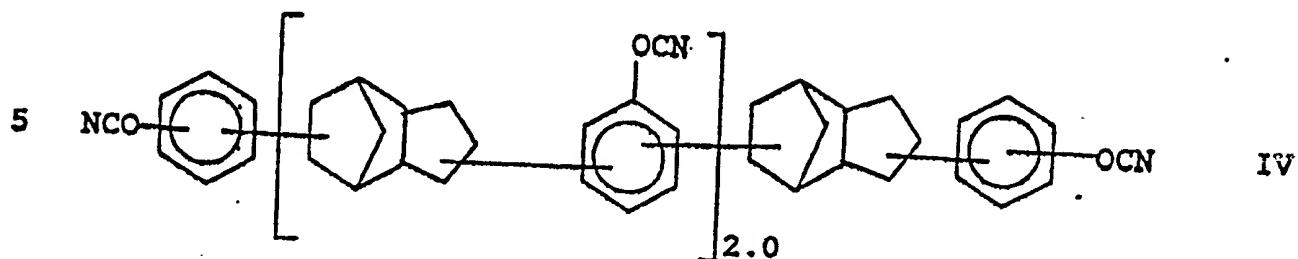
The example demonstrates that the polytriazine prepared from the compound corresponding to formula I is significantly more resistant to hydrolysis than the polytriazines prepared from compounds corresponding to formula II or III. Visual inspection of the castings after Test 2 shows that the casting prepared from the compound corresponding to formula I has no change in appearance, whereas the casting prepared from the compound corresponding to formula II has lost its transparency due to surface pitting. A visual inspection after Test 3 of the casting prepared from the compound corresponding to formula I shows slight surface pitting, whereas a visual inspection of the castings prepared from the compound corresponding to formula II after Test 3 shows the casting to have numerous voids throughout and that the casting readily crumbles under physical stress.

20 Example 2

An 85 percent solution of polyaromatic cyanate I in methyl isobutyl ketone containing 0.016 weight percent of cobalt naphthenate are used to impregnate fiberglass cloth. Eight plies of the impregnated cloth are laid up and cured in a press at 175°C and 300 psi for 1 hour to give a 0.062 inch thick laminate which has a glass transition temperature of 265°C. The laminate shows a 0.09 percent by weight absorption of water after boiling for an hour at 15 psi.

Example 3

A 50 percent solution of a polyaromatic cyanate corresponding to the formula



in methyl ethyl ketone containing 0.02 percent of cobalt octoate is used to impregnate fiberglass cloth, six plys of which are laid up and cured in a press at 175°C and 300 psi for 1 hour. A laminate using the polyaromatic cyanate of formula II (not an example of the invention) is prepared in the same manner. Both laminates are subjected to humidity aging at 71°C for 1000 hours at 100 percent humidity. The laminate prepared from formula IV shows water absorption of 0.59 percent, while the laminate prepared from formula II absorbs 0.83 percent water (the experimental error is 0.01 percent). This example demonstrates that the polytriazines prepared from polyaromatic cyanates of this invention absorb significantly less water than polytriazines prepared from prior art cyanates.

Example 4

A fiberglass cloth laminate is prepared from a 50 percent solution of formula IV in methyl ethyl ketone without catalyst. The laminate is heated at 150°C for 15 minutes, and then inserted into a 215°C press at

contact pressure. The temperature is raised to 250°C over a period of 8 minutes and a pressure of 100 psi is then applied. After 45 minutes, the laminate is removed and post-cured for 1 hour at 250°C and then for 1 hour at 275°C. The laminates were of an E glass Style 7781, A 1100 Finish, 6-ply and 27 percent resin.

The laminate is divided into different sections and several tests are run. The flexural strength and flexural modulus are tested at room temperatures (23°C) and 190°C. This is done in accordance with ASTM D-790 (incorporated herein by reference). Other portions of the laminate are exposed to different conditions and thereafter the flexural strength and flexural modulus are tested.

In Test 4 the laminate is exposed to air at 200°C for 500 hours. In Test 5 the laminate is exposed to 100 percent humidity at 50°C for 570 hours. In Test 6 the laminate is immersed in CH_2Cl_2 for 7 days. In Test 7 the laminate is immersed in methanol for 7 days. In Test 8 the laminate is immersed in toluene for 7 days. The percentage of the flexural strength and modulus of each laminate compared to the control at room temperature is calculated. The laminates are also weighed before and after each treatment and the percent change relative to the standard is calculated. The results are compiled in Table II.

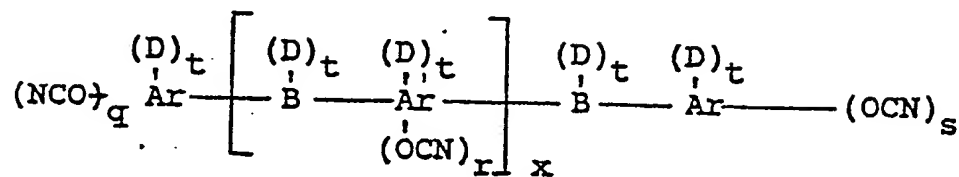
Table II demonstrates that glass laminates prepared using the polyaromatic cyanates of this invention are stable to heat, humidity and contact with common solvents such as methanol and toluene.

TABLE II

<u>Test</u> Standard	<u>Weight</u> <u>Change</u>	<u>Flexural Strength</u>				<u>Flexural Modulus</u>			
		<u>room</u> <u>temperature</u>		<u>190°C</u>		<u>room</u> <u>temperature</u>		<u>190 C</u>	
		<u>10³</u> <u>psi</u>	<u>% of</u> <u>Standard</u>	<u>10³</u> <u>psi</u>	<u>% of</u> <u>Standard</u>	<u>10³</u> <u>psi</u>	<u>% of</u> <u>Standard</u>	<u>10³</u> <u>psi</u>	<u>% of</u> <u>Standard</u>
4	-	70.5	-	66.0	94	3.08	-	3.19	103
5	- 0.23	63.7	90	58.9	84	3.23	105	3.12	101
6	+ 0.4	72.5	103	56.6	80	3.49	113	2.79	91
7	+12.56	43.5	62	-	-	2.09	68	-	-
8	+ 0.69	57.1	80	-	-	3.24	105	-	-
	+ 0.27	73.3	104	-	-	3.21	104	-	-

WHAT IS CLAIMED IS:

1. A polyaromatic cyanate which corresponds to the formula



wherein:

Ar is an aromatic radical;

B is a C₇₋₂₀ polycyclic aliphatic radical;

D is independently in each occurrence any non-active hydrogen-containing substituent;

q, r and s are independently in each occurrence the integers 0, 1, 2, or 3; with the proviso that the sum of q, r and s is greater than or equal to 2;

t is independently in each occurrence an integer of between about 0 and 4 inclusive; and

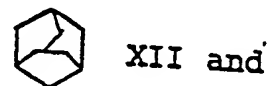
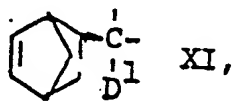
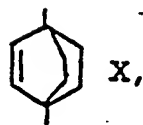
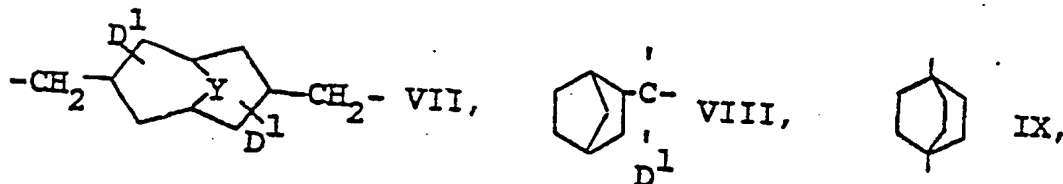
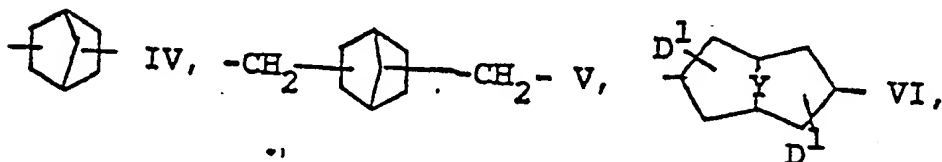
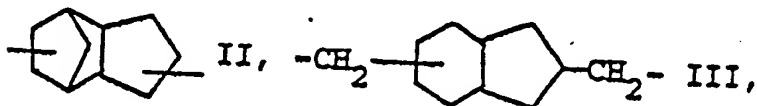
x is a number between about 0 and 5 inclusive.

0147548

2. The composition of Claim 1 wherein:

Ar is a benzene, naphthalene, phenanthracene, anthracene, or biaromatic radicals, or two or more aromatic radicals bridged by alkylene moieties;
B is

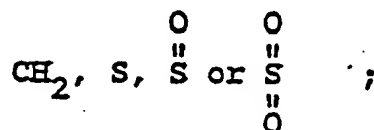
SPW
Nov 11, 1983
Sgum
Nov 11, 1983



D is an alkyl, alkenyl, alkynyl, aryl, alkaryl, aralkyl, halo, alkoxy, nitro, carboxylate, sulfone, sulfide, or carbonate moiety;

D¹ is C₁₋₅ alkyl;

Y is



q, r and s are independently 1 or 2;

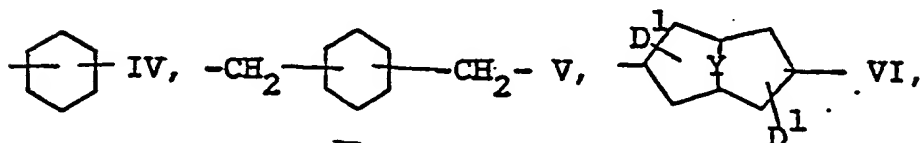
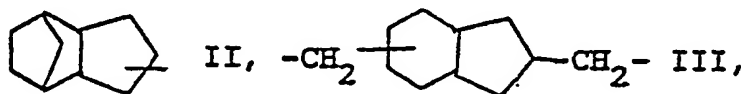
t is independently 0, 1 or 2; and

x is a number between about 0 and 2 inclusive.

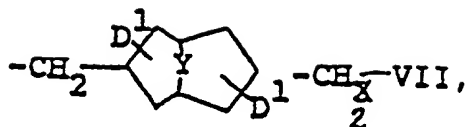
3. The composition of Claim 2 wherein:

Ar is a benzene, biphenyl, binaphthyl or diphenylalkylene radical;

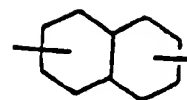
B is



0147548



VIII, or



XIII, *See* *Nov. 11, 1981*
Sym

D is a C_{1-10} alkyl, C_{1-10} alkenyl, nitro or halo moiety;

q, r and s are 1;

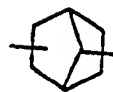
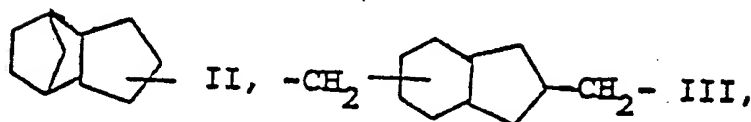
t is 0 or 1; and

x is a number between 0 and 1 inclusive.

4. The composition of Claim 3 wherein:

Ar is benzene;

B is

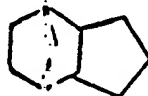


D is a C_{1-3} alkyl, C_{1-3} alkenyl, bromo or chloro moiety; and

t is 0.

5. The composition of Claim 4 wherein:

B is



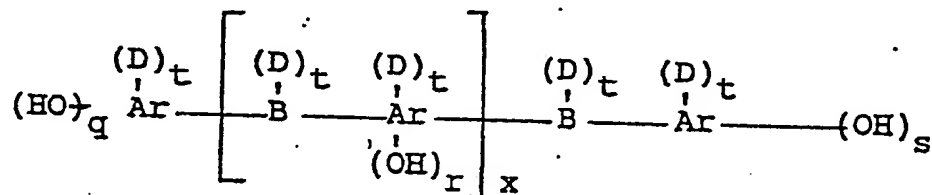
5

5

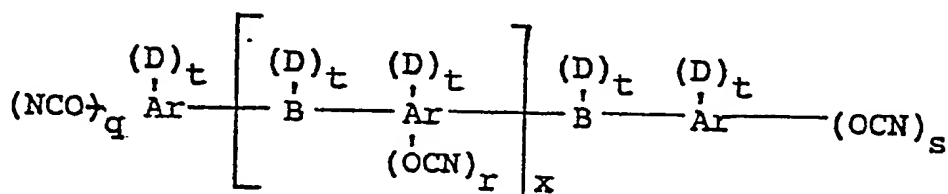
10

(c) contacting the cyanogen chloride dissolved in the chlorinated hydrocarbon with a polycyclic bridged hydroxy-substituted polyaromatic compound dissolved in a chlorinated hydrocarbon, a secondary alcohol or a tertiary alcohol, in the presence of a tertiary amine at a temperature of about 0°C or less under conditions such that a polyaromatic cyanate is prepared;

wherein the polycyclic bridged hydroxy-substituted polyaromatic compound corresponds to the formula



wherein the polyaromatic cyanate corresponds to the formula



wherein:

Ar is an aromatic radical;

B is a C₇₋₂₀ polycyclic aliphatic radical;

D is independently in each occurrence any non-active hydrogen-containing substituent;

35

q, r and s are independently in each occurrence the integers 0, 1, 2, or 3; with the proviso that the sum of q, r and s is greater than or equal to 2;

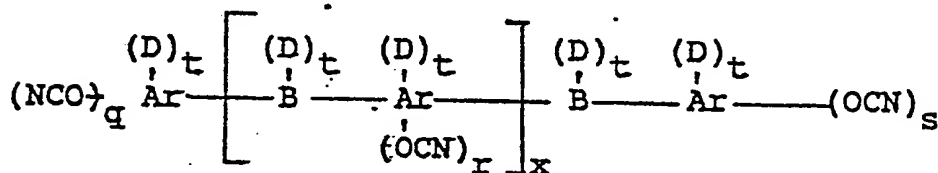
t is independently in each occurrence an integer of between about 0 and 4 inclusive; and

x is a number between about 0 and 5 inclusive.

10 A polytriazine which comprises the reaction product of

5

(a) between about 1 and 100 mole percent of an aromatic polycyanate which corresponds to the formula



wherein:

10

Ar is an aromatic radical;

B is a C₇₋₂₀ polycyclic aliphatic radical;

D is independently in each occurrence any nonactive hydrogen-containing substituent;

15

q, r and s are independently in each occurrence the integers 0, 1, 2, or 3; with the proviso that the sum of q, r and s is greater than or equal to 2;

0147548

t is independently in each occurrence an integer of between about 0 and 4 inclusive; and

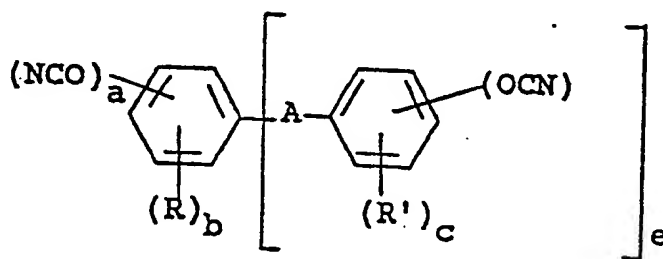
x is a number between about 0 and 5 inclusive;

(b) between about 0 and 99 mole percent of one or more cyanate containing compounds,

wherein x is a real number of between about 0 and 5, inclusive.

11. The polytriazine of Claim 10 wherein the cyanate-containing compound corresponds to the formula $\text{Ar}(\text{OCN})_n$ wherein Ar is an aromatic radical and n is an integer of between 1 and 5, inclusive.

12. The polytriazine of Claim 10 wherein the cyanate-containing compound corresponds to the formula



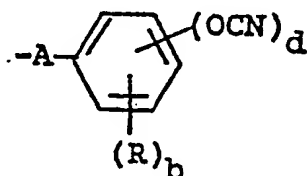
wherein

each R is the same or different and represents hydrogen, halogen, straight and branched $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ alkyl, phenyl, alkoxy radicals having from

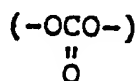
0147548

10 1 to 4 carbon atoms, alkoxy carbonyl radicals hav-
ing from 1 to 4 carbon atoms in the alkyl group or;
two adjacent radicals R on the same nucleus may
together form a carbocyclic 5- or 6-membered ring,
two adjacent radicals R may, together with a hetero
15 atom (O, S, N), form a 5- or 6-membered heterocyclic
ring,

R' has the same meaning as R or represents
the group



20 A represents a direct bond, a C₁-C₂₀ alkyl-
ene group optionally substituted by C₁-C₄ alkyl
or phenyl, a cycloaliphatic or aromatic 5- or
6-membered ring optionally interrupted by oxygen,
a sulfonyl group (-SO₂-), a carbonyl dioxide group,



25 or a carbonyl group;

a represents a number of from 1 to 5 when
e ≥ 1, and a number of from 2 to 5 when e = 0;

b represents 5-a when e ≥ 1 and 6-(a+d) when
e = 0;

30 c represents 5-d,

0147548

d represents a number of from 0 to 5, and
represents 0, 1, 2 or 3,

with a proviso that the sum of a and d is always a
number from 2 to 5.

⑩



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets

⑪ Publication number:

0 147 548

B1

⑫

EUROPEAN PATENT SPECIFICATION

⑬ Date of publication of patent specification: 13.09.89

⑭ Int. Cl.⁴: C 07 C 122/00, C 08 G 73/06

⑮ Application number: 84112194.0

⑯ Date of filing: 11.10.84

E R R A T U M

(SEITE, SPALTE, ZEILE)

(PAGE, COLUMN, LINE)

(PAGE, COLONNE, LIGNE)

DIE TEXTSTELLE:

TEXT PUBLISHED:

LE PASSAGE SUIVANT:

LAUTET BERICHTIGT:

SHOULD READ:

DEVRAIT ETRE LU:

an average or more than
tetrachloro-2,2-2,2',6,6'-
tetrachloro
[p-cyanoatophenylisopropyl]-
(4-cyanatophenylisopropyl]
[4-cyanatophenyl sulfone)-
phenoxy]-diphenyl sulfone,
4,4'-bis-[4-cyano)-
diphenoxyl]
with formaldehyye in acid
this invention

5

6

6

6

6

6

6

integer of between about 0
Anthracen oder biaromatische
Cyanat nach Anspruch 7,
aromatischen Polycyantes

14

15

16

16

19

7

10

15

16

23

36

13

26

52

54

an average of more than
tetrachloro-2,2'-dicyanatodi-
phenyl,2,2',6,6'-tetrachloro
[p-cyanatophenylisopropyl]-
(4-cyanatophenylisopropyl)
[(4-cyanatophenyl sulfone)-
phenoxy]-diphenyl sulfone,
4,4'-bis-[4-(4-canato)-
diphenoxy]
with formaldehyde in acid
this invention in the cyclo-
trimerization process results
integer of between 0
Anthracen oder biatomatische
Cyanat nach Anspruch 9,
aromatischen Polycyanates

12

EUROPEAN PATENT SPECIFICATION

45 Date of publication of patent specification: 13.09.89

51 Int. Cl.⁴: C 07 C 122/00, C 08 G 73/06

21 Application number: 84112194.0

22 Date of filing: 11.10.84

54 Novel polyaromatic cyanates and polytriazines prepared therefrom.

30 Priority: 16.11.83 US 552234

43 Date of publication of application:
10.07.85 Bulletin 85/28

45 Publication of the grant of the patent:
13.09.89 Bulletin 89/37

84 Designated Contracting States:
AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE

50 References cited:
DE-B-1 190 184
US-A-3 231 595
US-A-3 483 102

"ORGANIC SYNTHESSES", an annual publication of satisfactory methods for the preparation of organic chemicals, vol. 61, 1983, editor R.V. STEVENS, John Wiley & Sons, New York, US;
"Cyanic acid esters from phenols: phenyl cyanate"

This file contains technical information submitted after the application was filed and not included in this specification

70 Proprietor: THE DOW CHEMICAL COMPANY
2030 Dow Center Abbott Road P.O. Box 1967
Midland Michigan 48640-1967 (US)

72 Inventor: Woo, Edmund P.
300 Mayfield
Midland Michigan 48640 (US)
Inventor: Murray, Daniel J.
3082 Shattuck Arms, Apt. 10
Saginaw Michigan 48603 (US)

74 Representative: Hann, Michael, Dr. et al
Patentanwälte Dr. Michael Hann Dr. H.-G.
Sternagel Sander Aue 30
D-5060 Bergisch Gladbach 2 (DE)

Note: Within nine months from the publication of the mention of the grant of the European patent, any person may give notice to the European Patent Office of opposition to the European patent granted. Notice of opposition shall be filed in a written reasoned statement. It shall not be deemed to have been filed until the opposition fee has been paid. (Art. 99(1) European patent convention).

EP 0 147 548 B1

Description

Background of the Invention

The invention relates to novel polyaromatic cyanates, a novel process for preparing the polyaromatic cyanates and to novel polytriazines prepared from the polyaromatic cyanates.

It is known from German Patent Specification No. 1,190,184 that high molecular weight polytriazines can be obtained by polymerizing difunctional or polyfunctional aromatic cyanates at elevated temperature, optionally in the presence of polymerization promoters. The polymers are characterized for example by their remarkable stability at elevated temperatures and they are duroplastic in character after tempering for a sufficiently long period. The resistance of the polytriazines to acids and various solvents may also be emphasized.

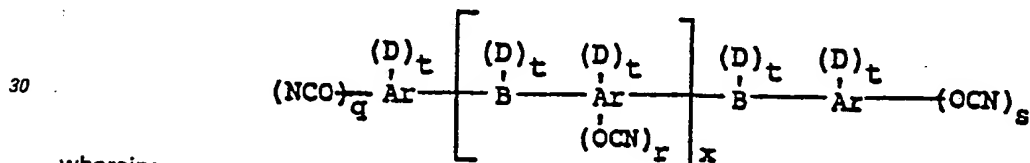
In addition, it was found by V. V. Korchak et al. (cf. *Vysokomolekulyarnye Soedineniya* 1974, number 1, pages 15 to 21) that the thermal and thermo-oxidative destruction of polytriazines based on aromatic cyanates is greatly influenced by moisture.

Finally, it is known from German Patent 1,720,740 that polyfunctional aromatic cyanates can be combined with powder-form and/or fibrous fillers or reinforcing materials and subjected either to a preliminary or subsequent heat treatment at about 50°C to 150°C, the resulting molding composition molded and hardened at temperatures in the range from about 150°C to 250°C. In many cases the resulting moldings also show inadequate thermal stability after storage in a moist, tropical atmosphere.

Polyaromatic cyanates which prepare polytriazines which are hydrolytically stable are needed. Polyaromatic cyanates which are useful in preparing polyaromatic triazines which are thermally stable are further needed.

Summary of the Invention

The invention involves a polyaromatic cyanate which corresponds to the formula



wherein:

Ar is an aromatic radical;

B is a C₇₋₂₀ polycyclic aliphatic radical;

D is any nonactive hydrogen-containing substituent;

q, r and s are independently in each occurrence the integers 0, 1, 2, or 3; with the proviso that the sum of q, r and s is greater than or equal to 2;

t is independently in each occurrence an integer of between about 0 and 4; and

x is a number between 0 and 5.

Another aspect of this invention is a method for the preparation of the polyaromatic cyanates. This process generally comprises first preparing a cyanogen chloride *in situ* by contacting a solution of chlorine in a chlorinated hydrocarbon with an aqueous solution of alkali metal cyanide. Then the aqueous layer containing the alkali metal chloride by-product is separated from the chlorinated hydrocarbon layer containing the cyanogen chloride. Then a solution of a polycyclic bridged hydroxy-substituted polyaromatic phenol in a suitable solvent is contacted with the cyanogen chloride solution in the presence of a tertiary amine to prepare the polyaromatic cyanates of this invention.

Another aspect of this invention is a novel polytriazine which comprises the reaction product of the polyaromatic cyanate esters of this invention. The novel polytriazines may further comprise the reaction product of the novel polyaromatic cyanates of this invention in admixture with other cyanates known in the art as useful for the preparation of polytriazines.

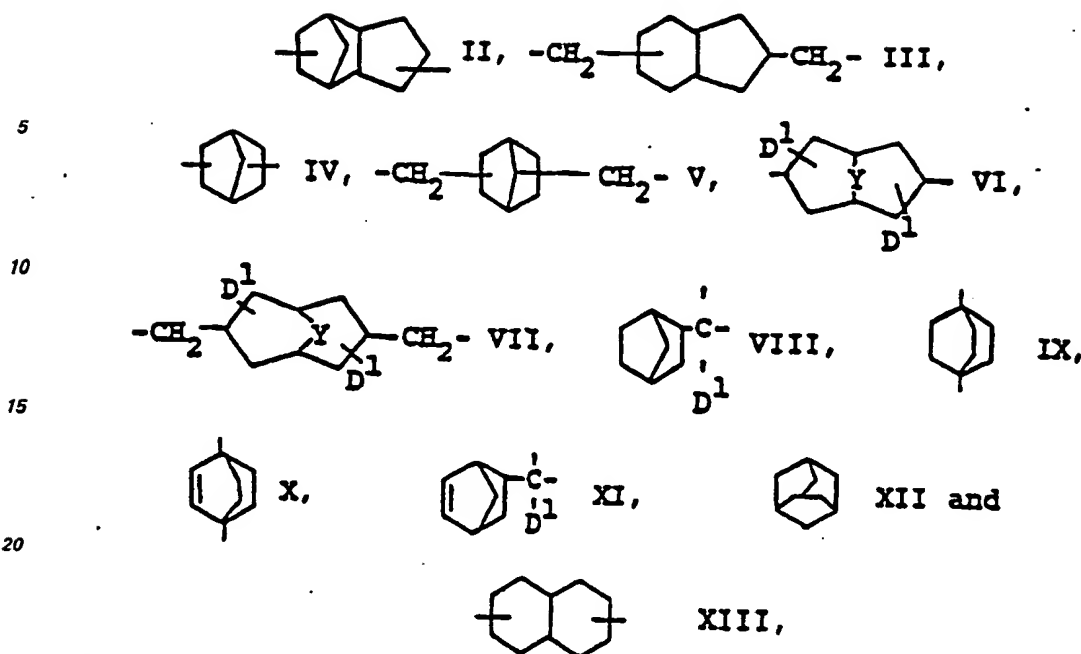
The novel polyaromatic cyanates of this invention prepare polytriazines which are surprisingly more stable to hydrolysis than prior art polytriazines.

The polytriazines of this invention can be used as cure-in-place resins or fabricated in the form of shaped articles, where thermal stability, chemical inertness and solvent resistance are desirable or required.

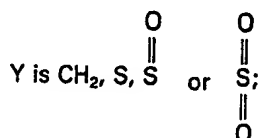
Detailed Description of the Invention

Aromatic radical, Ar, refers herein any radical containing an aromatic group. Examples of aromatic radicals include benzene, naphthalene, phenanthracene, anthracene, or biaromatic radicals, or two or more aromatic radicals bridged by alkylene moieties. Ar is preferably a benzene, naphthalene, biphenyl, benaphthyl, or a diphenylalkylene radical. Ar is more preferably a benzene radical.

Polycyclic aliphatic radical refers herein to any aliphatic radical which contains two or more cyclic rings. The polycyclic aliphatic radicals may contain one or more double or triple bonds. Preferred polycyclic aliphatic radicals correspond to the formulas



wherein:



and D^1 is C_{1-5} alkyl.

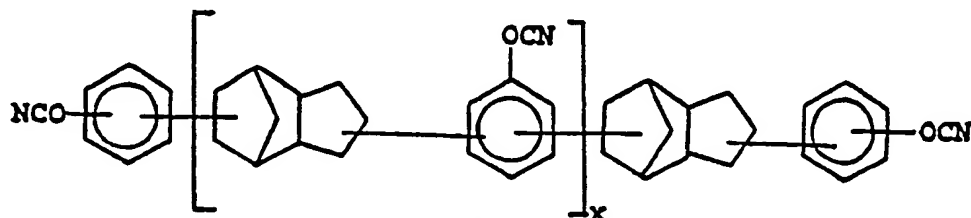
B is more preferably a radical which corresponds to one of the formulas II, III, IV, V, VI, VII, VIII or XIII with radicals corresponding to formulas II, III, IV, V or XIII being even more preferred, and radicals corresponding to formula II being most preferred.

D is any substituent which can be substituted on an organic hydrocarbon radical, with the exception that the substituent cannot contain an active hydrogen atom. Substituents within the scope of this invention are well-known to those skilled in the art. Active hydrogen atom means herein a hydrogen atom which is bonded to an oxygen, sulfur or nitrogen atom. Examples of substituents within the scope of D include alkyl, alkenyl, alkynyl, aryl, alkaryl, halo, alkoxy, nitro, carboxylate, sulfone, sulfide or carbonate moieties. Preferred substituents are C_{1-10} alkyl, C_{1-10} alkenyl, nitro, and halo moieties, with C_{1-3} alkyl, C_{1-3} alkynyl, bromo and chloro moieties being most preferred.

Preferably, q, r and s are independently 1 or 2, and are most preferably 1. Preferably, t is independently an integer of 0, 1 or 2, more preferably 0 or 1, and most preferably 0. Preferably, x is between 0 and 2 inclusive, and more preferably between 0 and 1 inclusive.

The polyaromatic cyanates of this invention usually exist as a mixture of many isomers. Further, these polyaromatic cyanates usually are found as a mixture of compounds in which x is between 0 and 5. Usually the number given for x in a particular mixture is an average number.

In one preferred embodiment the polyaromatic cyanates correspond to the formula



wherein x is a real number of between 0 and 5, inclusive.

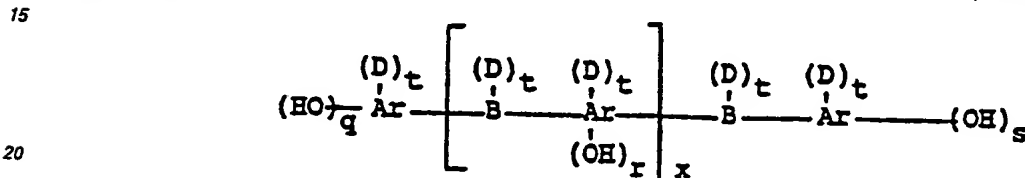
The polyaromatic cyanate esters of this invention are generally prepared by contacting a suitable polyaromatic phenol with cyanogen chloride, in the presence of a tertiary amine. It is preferable to prepare the cyanogen chloride *in situ* by contacting a solution of chlorine in a chlorinated hydrocarbon solvent with an aqueous solution of an alkali metal cyanide. The reaction mixture separates into an organic layer of the chlorinated hydrocarbon containing the cyanogen chloride and an aqueous layer containing the alkali metal chloride salt. Generally, the alkali metal cyanide and chlorine are reacted in a molar ratio of between

1.0:1.0 and 1.0:1.15, preferably between 1.0:1.0 and 1.0:1.05; and m st preferably 1.0:1.0. An excess of either may result in undesirable consequences, that is, excess chlorine may later react with the phenol, and excess alkali metal cyanide may result in a lower product purity. This contacting is done at a temperature of 0°C or below, preferably less than -15°C. Above 0°C the cyanogen chloride will trimerize. Preferable solvents for the chlorine are the aliphatic chlorinated hydrocarbons, such as methyl chloride, chloroform, 1,1,1-trichloroethane and the like. The preferred alkali metal cyanide is sodium cyanide.

The aqueous layer and organic layer are then separated. The separation of the organic layer from the aqueous layer is advantageous as the presence of the aqueous layer in further processing adversely affects the purity of the polyaromatic cyanates eventually prepared.

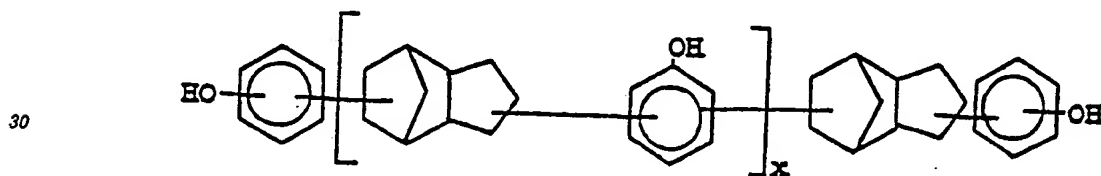
The organic layer containing the cyanogen chloride is then contacted with a polycyclic bridged hydroxy-substituted polyaromatic compound dissolved in a suitable solvent in the presence of a tertiary amine.

Polycyclic bridged hydroxy-substituted polyaromatic compounds useful in this process correspond to the formula



wherein Ar, B, D, q, r, s, t and x are as defined hereinbefore.

In one preferred embodiment the polycyclic bridged hydroxy-substituted polyaromatic compounds correspond to the formula



wherein x is as defined hereinbefore. The polycyclic bridged hydroxy-substituted polyaromatic compounds used usually exist as a mixture of isomers. Further, the polycyclic bridged hydroxy-substituted polyaromatic compounds are found as a mixture of compounds in which x is between 0 and 5. Usually the number given for x is an average number. The solvents used for the polycyclic bridged hydroxy-substituted polyaromatic compounds are secondary alcohols, tertiary alcohols, or chlorinated hydrocarbons. Preferred solvents are secondary alcohols or aliphatic chlorinated hydrocarbons, with isopropyl alcohol and methylene chloride most preferred.

The process is preferably done at a temperature of 0°C or below, more preferably -15°C or below.

For complete conversion of the hydroxy moieties on the aromatic radicals to cyanate moieties, at least 1 mole of cyanogen chloride for each hydroxy equivalent is needed. It is preferable to use an excess of 10 mole percent of cyanogen chloride for each hydroxy equivalent to insure complete conversion.

The tertiary amine acts as a hydrochloride acceptor, and as a result a tertiary amine hydrochloride salt is a by-product of the process. Generally, at least one mole of tertiary amine for each hydroxy equivalent is used. Hydroxy equivalent refers herein to the average molecular weight of the polycyclic bridged hydroxy-substituted polyaromatic compound divided by the average number of hydroxy moieties per molecule.

The polyaromatic cyanates can be recovered from the reaction solution in the following manner. The reaction mixture is first contacted with a dilute aqueous solution of base, such as a bicarbonate, to remove the excess cyanogen chloride. Then the reaction mixture is contacted with water to remove the tertiary amine hydrogen chloride salt. Thereafter, the reaction solution is contacted with a dilute aqueous acid solution to neutralize any base present. A 1—20 weight percent solution of hydrochloride, phosphoric or sulfuric acid can be used, preferably a 5—10 weight percent solution. The reaction solution is then contacted with water to remove any impurities which may be present. The reaction solution is dried over a dessicant to remove the water, and the solvent is stripped off.

The polyaromatic cyanate recovered is of surprisingly high purity and can be used directly to prepare polytriazines.

The polycyclic bridged hydroxy-substituted polyaromatic compounds useful in this invention can be prepared by reacting an aromatic compound, containing at least one aromatic hydroxy moiety and one position on the aromatic ring which can be alkylated, with an unsaturated polycyclic aliphatic compound under conditions such that a polycyclic bridged hydroxy-substituted polyaromatic compound useful in this invention is prepared.

Suitable substituted aromatic hydroxy compounds which can be employed herein include any such compounds which contain one or two aromatic rings, at least one phenolic hydroxyl group and at least one ortho or para ring position with respect to a hydroxyl group available for alkylation.

Particularly suitable hydroxy-substituted aromatic compounds which can be employed herein include, for example, phenol, chlorophenol, bromophenol, methylphenol, hydroquinone, catechol, resorcinol, guaiacol, pyrogallol, phloroglucinol, isopropylphenol, ethylphenol, propylphenol, t-butylphenol, isobutylphenol, octylphenol, nonylphenol, cumylphenol, p-phenylphenol, o-phenylphenol, m-phenylphenol, bisphenol A, dihydroxydiphenyl sulfone, mixtures thereof and the like.

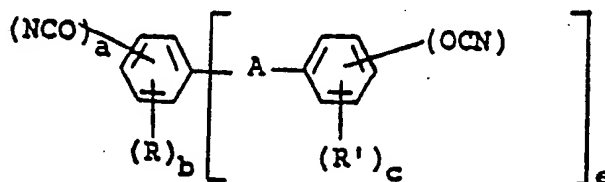
The hydroxy-substituted polyaromatic compound is contacted with the unsaturated polycyclic aliphatic compound optionally in the presence of a solvent. Preferred solvents include chlorinated hydrocarbons, aliphatic hydrocarbons, aromatic hydrocarbons and nitro-substituted hydrocarbons. In general the hydroxy-substituted polyaromatic compound is contacted with the unsaturated polycyclic aliphatic compound in a mole ratio of between 20.0:1.0 and 1.0:1.0, preferably between 10.0:1.0 and 1.5:1.0.

These reactants are preferably contacted in the presence of a catalyst.

Acid catalysts which can be employed herein include, for example, Lewis acids, alkyl, aryl and aralkyl sulfonic acids, and disulfonic acids of diphenyloxide and alkylated diphenyloxide, sulfuric acid, mixtures thereof and the like. Preferable catalysts are such Lewis acids as BF_3 gas, organic complexes of boron trifluoride such as those complexes formed with phenol, cresol, ethanol, acetic acid and the like. Also Lewis acids include aluminum chloride, zinc chloride, stannic chloride, and the like. Also catalysts include, for example, activated clays, silica, silica-alumina complexes, and the like.

In preparing the compounds which contain an average or more than one phenolic hydroxyl group and more than one aromatic ring per molecule, the reaction between the phenolic hydroxyl-containing compounds and the unsaturated hydrocarbons can be conducted at temperatures of from about 33°C to 270°C , preferably from 33°C to 210°C .

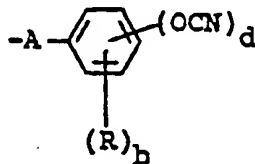
The polyaromatic cyanates of this invention are useful in preparing polytriazines. The polytriazines of this invention comprise the reaction product of (a) between 1 and 100 percent by weight of the polyaromatic cyanate of this invention, and (b) between about 0 and 99 percent by weight of a cyanate which is useful for preparing triazines, such cyanates being well-known to those skilled in the art. The prior art cyanates useful in this invention include those corresponding to the formula $\text{Ar}-(\text{OCN})_n$ wherein Ar is an aromatic radical, and n is an integer of from 1 to 5. Preferable cyanates include those corresponding to the formula



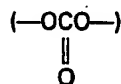
wherein

each R is the same or different and represents hydrogen, halogen, straight and branched $\text{C}_1\text{---}\text{C}_{20}$ alkyl, phenyl, alkoxy radicals having from 1 to 4 carbon atoms, alkoxy carbonyl radicals having from 1 to 4 carbon atoms in the alkyl group; or two adjacent radicals R on the same nucleus may together form a carbocyclic 5- or 6-membered ring, two adjacent radicals R may, together with a hetero atom (O, S, N), form a 5- or 6-membered heterocyclic ring;

R' has the same meaning as R or represents the group



A represents a direct bond, a $\text{C}_1\text{---}\text{C}_{20}$ alkylene group optionally substituted by $\text{C}_1\text{---}\text{C}_4$ alkyl or phenyl, a cycloaliphatic or aromatic 5- or 6-membered ring optionally interrupted by oxygen, a sulfonyl group ($\text{---SO}_2\text{---}$), a carbonyl dioxide group,



or a carbonyl group;

a represents a number of from 1 to 5 when $e \geq 1$, and a number of from 2 to 5 when $e = 0$;

b represents $5-a$ when $e \geq 1$ and $6-(a+d)$ when $e = 0$;

c represents $5-d$;

d represents a number of from 0 to 5, and

e represents 0, 1, 2 or 3,

with a proviso that the sum of a and d is always a number from 2 to 5.

The following compounds are specifically mentioned as examples of conventional cyanates within one or more of the formulas noted above: 1,3- and 1,4-dicyanatobenzene, 2-tert-butyl-1,4-dicyanatobenzene, 2,4-dimethyl-1,3-dicyanatobenzene, 2,5-di-tert-butyl-1,4-dicyanatobenzene, tetramethyl-1,4-dicyanatobenzene, 2,4,6-trimethyl-1,3-dicyanatobenzene, 4-chloro-1,3-dicyanatobenzene, 1,3-, 1,4-, 1,5-, 1,6-, 1,7-, 1,8-, 2,6- or 2,7-dicyanatodiphenyl, 1,3,5-tricyanatobenzene; 4,4'-di-cyanatodiphenyl, 2,2'-dicyanatodiphenyl, 3,3',5,5'-tetramethyl-4,4'-dicyanatodiphenyl, 3,3',5,5'-tetrachloro-4,4'-dicyanatodiphenyl, 3,3',5,5'-tetrachloro-2,2'-2,2',6,6'-tetrachloro-4,4'-dicyanatodiphenyl, 4,4'-bis[(3-cyanato)phenoxy]-diphenyl, 4,4'-bis[(4-cyanato)phenoxy]-diphenyl; 2,2'-dicyanato-1,1'-binaphthyl; 4,4'-dicyanatodiphenyl ether, 3,3',5,5'-tetrachloro-4,4'-dicyanatodiphenyl ether, 3,3',5,5'-tetrachloro-4,4'-bis[p-cyanatophenylisopropyl]-diphenyl ether, 4,4'-bis[p-cyanatophenoxy]-diphenyl ether, 4,4'-bis[p-cyanatophenylisopropyl]-diphenyl ether, 4,4'-bis[p-cyanatophenoxy]-benzene, 4,4'-bis[m-cyanatophenoxy]-diphenyl ether, 4,4'-bis[4-(4-cyanatophenoxy)-phenyl sulfone]-diphenyl ether; 4,4'-dicyanatodiphenyl sulfone, 3,3',5,5'-tetramethyl-4,4'-dicyanatodiphenyl sulfone, 3,3',5,5'-tetrachloro-4,4'-dicyanatodiphenyl sulfone, 4,4'-bis[p-cyanatophenylisopropyl]-diphenyl sulfone, 4,4'-bis[(4-cyanato)phenoxy]-diphenyl sulfone, 4,4'-bis[(3-cyanato)phenoxy]-diphenyl sulfone, 4,4'-bis[4-(4-cyanatophenylisopropyl)-phenoxy]-diphenyl sulfone, 4,4'-bis[4-cyanatophenyl sulfone]-phenoxy]-diphenyl sulfone, 4,4'-bis[4-(4-cyano)-diphenoxy]-diphenyl sulfone, 4,4'-dicyanatodiphenyl methane, 4,4'-bis[p-cyanatophenyl]-diphenyl methane, 2,2'-bis(p-cyanatophenyl)-propane, 2,2-bis-(3,5-dimethyl-4-cyanatophenyl)-propane, 2,2-bis-(3,5-dichloro-4-cyanatophenyl)-propane, 1,1-bis[p-cyanatophenyl]-cyclohexane, bis-[2-cyanato-1-naphthyl]-methane, 1,2-bis[p-cyanatophenyl]-1,1,2,2-tetramethyl ethane, 4,4'-dicyanato-benzophenone, 4,4'-bis-(4-cyanato)-phenoxy-benzophenone, 1,4-bis[p-cyanatophenylisopropyl]-benzene, 2,2',5,5'-tetracyanatodiphenyl sulfone; polycyanic acid esters of novolaks (reaction products of phenol or alkyl- or halogen-substituted phenols with formaldehyde in acid solution) having from 3 to 5 OCN groups and the like. Preferred conventional cyanate containing compounds include 2,2-bis(p-cyanatophenyl)-propane and 2,3-bis-(3,5-dibromo-4-cyanatophenyl)-propane.

The polytriazines of this invention preferably comprise the reaction product of (a) between 25 and 100 percent by weight of the polyaromatic cyanates of this invention, and (b) between 0 and 75 percent by weight of a cyanate which is useful in preparing polytriazines. More preferably, the polytriazines of this invention comprise the reaction product (a) between 50 and 100 percent by weight of a polyaromatic cyanate of the invention, and (b) between 0 and 50 percent by weight of a cyanate useful in preparing polytriazines. The prior art cyanates may comprise mono-, di- and polycyanates.

The polytriazines of this invention may comprise up to 30 percent of monocyanate compounds, for example, $\text{Ar}-(\text{OCN})_n$, wherein $n = 1$. The use of monocyanates give the polytriazines modified properties, for example, solubility, glass transition temperature, moisture resistance and impact resistance.

The formation of polytriazines arise from the cyclotrimerization of aryl cyanates to prepare 1,3,5-triaryloxytriazines. The use of the difunctional and polyfunctional polyaromatic cyanates of this invention in the preparation of a three dimensional network polymer which is hard, infusible and insoluble.

The term polytriazines as used in this invention refer to both fully cured polytriazine polymers; and partially cured polytriazine prepolymers. Fully cured polytriazines are essentially free of cyanate functionalities. The prepolymers are cyanate group-containing polytriazines of liquid, wax-like or solid consistency and are soluble in organic solvents. These prepolymers are highly stable in storage. These prepolymers may be later converted to high molecular weight polytriazines when exposed to polymerization conditions. Prepolymers are prepared to permit easy handling of a resin prior to final use. Further, these prepolymers are useful in the production of coatings on such substrates as metals, ceramics, glass and earthenware, and as impregnating lacquers or laminating resins.

In the preparation of the polytriazines, aromatic polycyanates are contacted in the presence of a catalyst at a temperature of between 20°C and 200°C, optionally in the presence of a solvent. Preferable temperatures are between 80°C and 180°C. The prepolymers are prepared by the same process, except either a lower temperature or a lower amount of catalyst is used, so that the aromatic polycyanates do not completely polymerize.

The rate of polymerization is dependent upon the temperature and the catalyst amount. As either, or both, increase, the rate of polymerization increases. At higher temperatures, a lower amount of catalyst is necessary for the desired amount of polymerization than is necessary at lower temperatures.

Useful catalysts include acids, bases, salts, nitrogen and phosphorus compounds, for example, Lewis acids such as AlCl_3 , BF_3 , FeCl_3 , TiCl_4 , ZnCl_2 , SnCl_4 ; proton acids such as HCl , H_3PO_4 ; aromatic hydroxy compounds such as phenol, p-nitrophenol, pyrocatechol, dihydroxy naphthalene, sodium hydroxide, sodium methylate, sodium phenolate, trimethylamine, triethylamine, tributylamine, diazobicyclo-(2,2,2)-octane, quinoline, isoquinoline, tetrahydroisoquinoline, tetraethyl ammonium chloride, pyridine-N-oxide, tributylphosphine, phospholine- Δ^3 -1-oxa-1-phenyl, zinc octoate, tin octoate, zinc naphthenate, cobalt salts of C_{6-20} carboxylic acids and mixtures thereof. Preferable catalysts are the cobalt salts of C_{6-20} carboxylic acids, with cobalt naphthenate and cobalt octoate being most preferred.

Generally, any amount of catalyst which catalyzes the preparation of polytriazines is suitable. Preferably, between 0.001 and 10 percent by weight of the cyanates of catalyst is used.

Solvents useful in this invention can be any compound which dissolves the aromatic polycyanates and does not interfere with the reaction. Suitable solvents include aromatic hydrocarbons, alcohols and

ketones.

The polyfunctional aromatic polycyanates may be combined with the powder-form or fibrous fillers or reinforcing materials either before or after heat treatment of the aromatic polycyanates and by basically any method. For example it is possible to impregnate powder-form or fibrous fillers or reinforcing materials such as quartz sand or glass cloths, with the aromatic cyanates, optionally in solution. Examples of the solvents which may be used for this purpose and which, generally, have to be removed again afterwards, are inert solvents such as methylene chloride, acetone, methylethyl ketone, xylene, ethyl acetate benzene, toluene, tetrahydrofuran chlorobenzene, dibutyl ether, dimethyl formamide and tetramethylene sulfone.

Suitable fillers and reinforcing materials are, generally, in any powder form and/or fibrous products, for example, of the type commonly used in the production of moldings based on unsaturated polyester resins or epoxide resins. Examples of products such as these are, primarily, granular fillers such as quartz powder, ground shale, asbestos powder, powdered corundum, chalk, iron powder, aluminum powder, sand, gravel and other fillers of this kind, also inorganic or organic fibers, more especially glass fibers in the usual textile forms of fibers, filaments, rovings, yarns, nonwovens, mats and cloths, etc. In this connection, amino silane-based finishes have proven to be particularly effective. It is also possible to use corresponding textile structures of organic, preferably synthetic fibers (polyamides, polyesters) or on the basis of quartz, carbon, metals, etc., as well as monocrystals (whiskers).

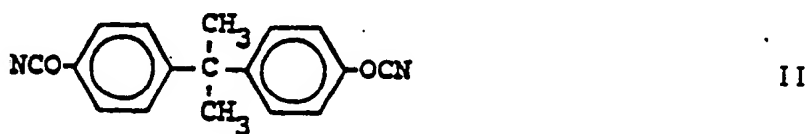
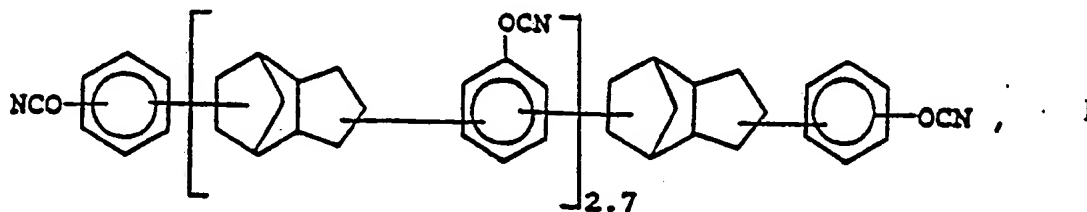
The end products combined with fillers or reinforcing materials may be used in particular in vessel and pipe construction by the winding technique, in electrical engineering, in mold construction and tool making and also in the construction of heavily stressed components, in the lightweight construction of vehicles in aeronautical and astronautical engineering.

Specific Embodiments

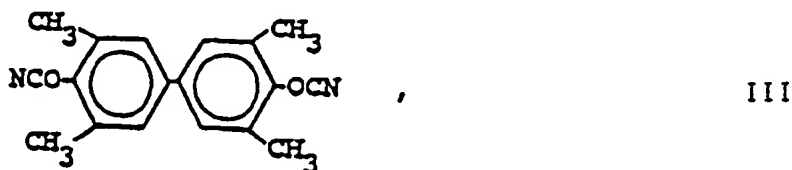
The following examples are included for illustrative purposes only, and are not intended to limit the scope of the invention or claims.

Example 1

Polytriazine castings of each of the following cyanate-containing compounds are prepared.



and



wherein formula I is an example of this invention and formulas II and III are not.

The polytriazine castings of the aromatic cyanates of formulas I and II are prepared by heating 6 g of the respective cyanate along with about 200 parts per million of cobalt naphthenate at 150°C for 1 hour and 20 minutes and then at 200°C for 3 hours.

The castings of formula III are prepared by heating about 6 g of formula III along with 200 parts per million of cobalt naphthenate at 180°C for 2 hours and 250°C for 90 minutes.

All of the castings are monitored by differential scanning calorimetry to insure the castings have no uncured cyanate functionalities.

A casting of each of the polytriazines is exposed to the following test conditions. In Test 1, the castings are boiled in water for 96 hours. In Test 2, the castings are immersed in 20 weight percent hydrochloric acid for 2.5 hours at room temperature and then at reflux for 4.5 hours. In Test 3, the castings are immersed in 40 weight percent sodium hydroxide at room temperature for 2.5 hours, then at reflux for 4.5 hours.

Each casting is weighed before and after each test. Table I compiles the test results.

EP 0 147 548 B1

TABLE I

Test	Weight Change (%)		
	Cyanate I	Cyanate II	Cyanate III
1	+0.63	+ 1.08	+1.26
2	+0.26	- 4.35	+1.55
3	-1.69	-28.68	-5.78

The weight gains are due to the adsorption of water by the samples. The weight losses are due to the decomposition of the polymer due to hydrolysis. Generally, water is adsorbed by the polymer prior to hydrolysis.

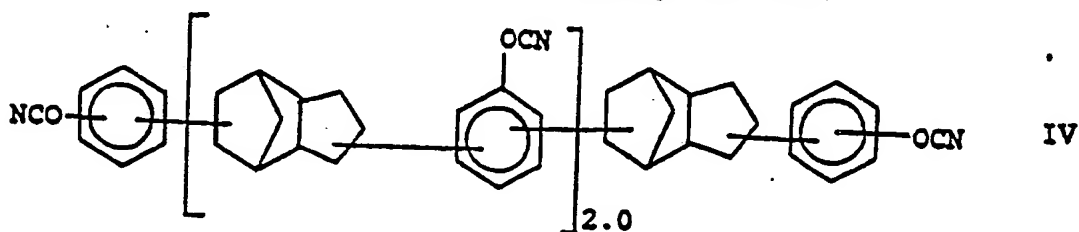
The example demonstrates that the polytriazine prepared from the compound corresponding to formula I is significantly more resistant to hydrolysis than the polytriazines prepared from compounds corresponding to formula II or III. Visual inspection of the castings after Test 2 shows that the casting prepared from the compound corresponding to formula I has no change in appearance, whereas the casting prepared from the compound corresponding to formula II has lost its transparency due to surface pitting. A visual inspection after Test 3 of the casting prepared from the compound corresponding to formula I shows slight surface pitting, whereas a visual inspection of the castings prepared from the compound corresponding to formula II after Test 3 shows the casting to have numerous voids throughout and that the casting readily crumbles under physical stress.

Example 2

An 85 percent solution of polyaromatic cyanate I in methyl isobutyl ketone containing 0.016 weight per cent of cobalt naphthenate are used to impregnate fiberglass cloth. Eight plies of the impregnated cloth are laid up and cured in a press at 175°C and 21.09×10^5 Pa (300 psi) for 1 hour to give a 0.15 cm (0.062) inch thick laminate which has a glass transition temperature of 265°C. The laminate shows a 0.09 percent by weight absorption of water after boiling for an hour at 1.05×10^5 Pa (15 psi).

Example 3

A 50 percent solution of a polyaromatic cyanate corresponding to the formula



in methyl ethyl ketone containing 0.02 percent of cobalt octoate is used to impregnate fiberglass cloth, six plies of which are laid up and cured in a press at 175°C and 21.09×10^5 Pa (300 psi) for 1 hour. A laminate using the polyaromatic cyanate of formula II (not an example of the invention) is prepared in the same manner. Both laminates are subjected to humidity aging at 71°C for 1000 hours at 100 percent humidity. The laminate prepared from formula IV shows water absorption of 0.59 percent, while the laminate prepared from formula II absorbs 0.83 percent water (the experimental error is 0.01 percent). This example demonstrates that the polytriazines prepared from polyaromatic cyanates of this invention absorb significantly less water than polytriazines prepared from prior art cyanates.

Example 4

A fiberglass cloth laminate is prepared from a 50 percent solution of formula IV in methyl ethyl ketone without catalyst. The laminate is heated at 150°C for 15 minutes, and then inserted into a 215°C press at contact pressure. The temperature is raised to 250°C over a period of 8 minutes and a pressure of 7.03×10^5 Pa (100 psi) is then applied. After 45 minutes, the laminate is removed and post-cured for 1 hour at 250°C and then for 1 hour at 275°C. The laminates were of an E glass Style 7781, A 1100 Finish, 6-ply and 27 percent resin.

The laminate is divided into different sections and several tests are run. The flexural strength and flexural modulus are tested at room temperatures (23°C) and 190°C. This is done in accordance with ASTM D-790 (incorporated herein by reference). Other portions of the laminate are exposed to different conditions and thereafter the flexural strength and flexural modulus are tested.

EP 0 147 548 B1

In Test 4 the laminate is exposed to air at 200°C for 500 hours. In Test 5 the laminate is exposed to 100 percent humidity at 50°C for 570 hours. In Test 6 the laminate is immersed in CH_2Cl_2 for 7 days. In Test 7 the laminate is immersed in methanol for 7 days. In Test 8 the laminate is immersed in toluene for 7 days. The percentage of the flexural strength and modulus of each laminate compared to the control at room temperature is calculated. The laminates are also weighed before and after each treatment and the percent change relative to the standard is calculated. The results are compiled in Table II.

Table II demonstrates that glass laminates prepared using the polyaromatic cyanates of this invention are stable to heat, humidity and contact with common solvents such as methanol and toluene.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

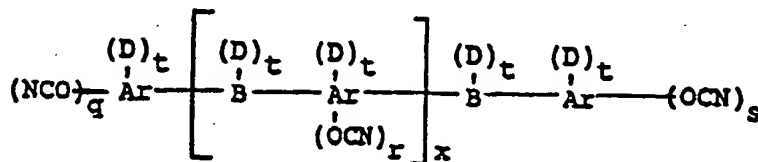
65

TABLE II

Test	Weight Change	Flexural Strength			Flexural Modulus		
		room temperature		190°C	room temperature		190°C
		10 ⁸ Pa (10 ³ psi)	% of Standard	10 ⁸ Pa (10 ³ psi)	% of Standard	10 ⁸ Pa (10 ³ psi)	% of Standard
Standard	—	4.96 (70.5)	—	4.64 (66.0)	94	0.22 (3.08)	—
4	— 0.23	4.48 (63.7)	90	4.14 (58.9)	84	0.23 (3.23)	105
5	+ 0.4	5.09 (72.5)	103	3.98 (56.6)	80	0.26 (3.49)	113
6	+12.56	3.06 (43.5)	62	—	—	0.15 (2.09)	68
7	+ 0.69	4.01 (57.1)	80	—	—	0.23 (3.24)	105
8	+ 0.27	5.15 (73.3)	104	—	—	0.226 (3.21)	104

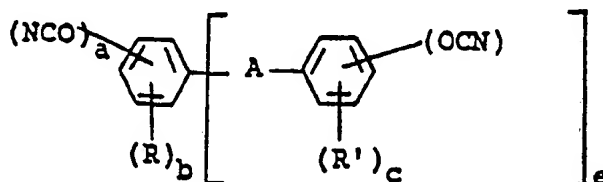
Claims

1. A polytriazine which comprises the reaction product of
(a) between 1 and 100 mole percent of an aromatic polycyanate which corresponds to the formula



wherein:

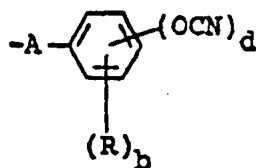
- Ar is an aromatic radical;
B is a C₇₋₂₀ polycyclic aliphatic radical;
D is independently in each occurrence any nonactive hydrogen-containing substituent;
q, r and s are independently in each occurrence the integers 0, 1, 2, or 3; with the proviso that the sum of q, r and s is greater than or equal to 2;
t is independently in each occurrence an integer of between about 0 and 4 inclusive; and
x is a number between 0 and 5 inclusive;
(b) between 0 and 99 mole percent of one or more cyanate containing compounds,
wherein x is a real number of between 0 and 5, inclusive.
2. The polytriazine of Claim 1 wherein the cyanate-containing compound corresponds to the formula Ar-(OCN)_n wherein Ar is an aromatic radical and n is an integer of between 1 and 5, inclusive.
3. The polytriazine of Claim 1 wherein the cyanate-containing compound corresponds to the formula



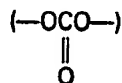
wherein

- each R is the same or different and represents hydrogen, halogen, straight and branched C₁—C₂₀ alkyl, phenyl, alkoxy radicals having from 1 to 4 carbon atoms, alkoxy carbonyl radicals having from 1 to 4 carbon atoms in the alkyl group or; two adjacent radicals R on the same nucleus may together form a carbocyclic 5- or 6-membered ring, two adjacent radicals R may, together with a hetero atom (O, S, N), form a 5- or 6-membered heterocyclic ring,

R' has the same meaning as R or represents the group



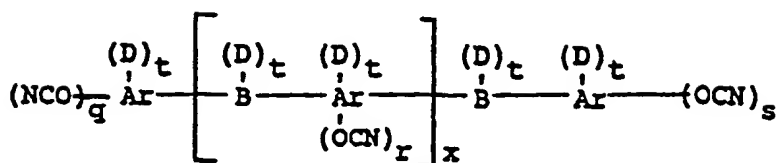
A represents a direct bond, a C₁—C₂₀ alkylene group optionally substituted by C₁—C₄ alkyl or phenyl, a cycloaliphatic or aromatic 5- or 6-membered ring optionally interrupted by oxygen, a sulfonyl group (—SO₂—), a carbonyl dioxide group,



or a carbonyl group;

- a represents a number of from 1 to 5 when e ≥ 1, and a number of from 2 to 5 when e = 0;
b represents 5-a when e ≥ 1 and 6-(a + d) when e = 0;
c represents 5-d;
d represents a number of from 0 to 5, and
e represents 0, 1, 2 or 3,
with a proviso that the sum of a and d is always a number from 2 to 5.
4. A polyaromatic cyanate which corresponds to the formula

EP 0 147 548 B1



wherein:

Ar is an aromatic radical;

B is a C₇₋₂₀ polycyclic aliphatic radical;

D is independently in each occurrence any non-active hydrogen-containing substituent;

q, r and s are independently in each occurrence the integers 0, 1, 2, or 3; with the proviso that the sum of q, r and s is greater than or equal to 2;

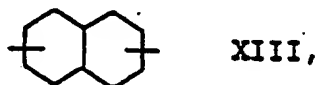
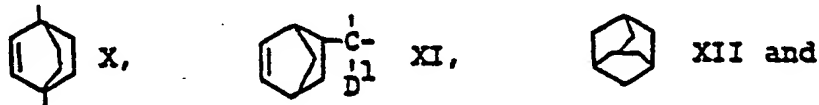
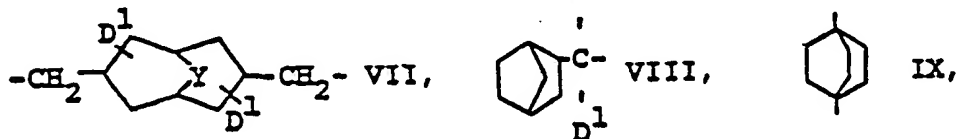
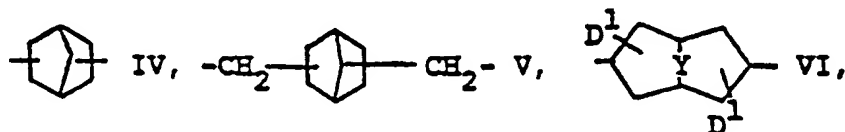
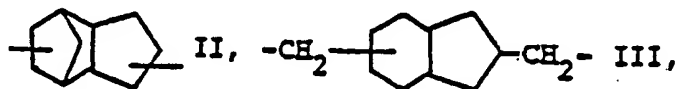
t is independently in each occurrence an integer of between about 0 and 4 inclusive; and

x is a number between 0 and 5 inclusive.

5. A polyaromatic cyanate according to Claim 4 wherein:

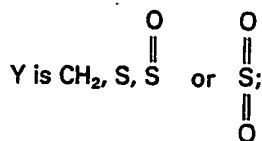
Ar is a benzene, naphthalene, phenanthracene, anthracene, or biaromatic radicals, or two or more aromatic radicals bridged by alkylene moieties;

B is



D is an alkyl, alkenyl, alkynyl, aryl, alkaryl, aralkyl, halo, alkoxy, nitro, carboxylate, sulfone, sulfide, or carbonate moiety;

D¹ is C₁₋₅ alkyl;



q, r and s are independently 1 or 2;

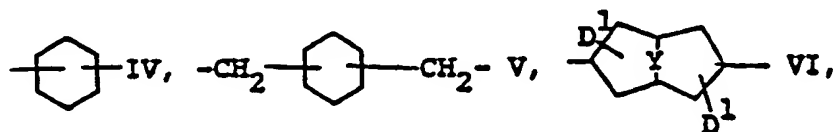
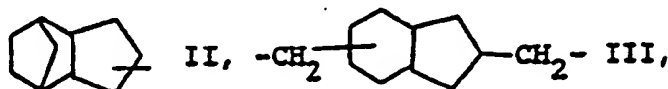
t is independently 0, 1 or 2; and

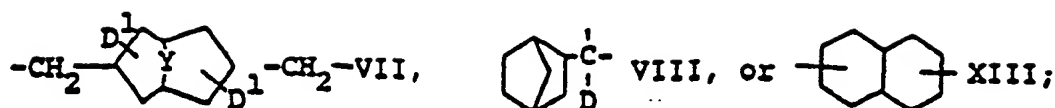
x is a number between 0 and 2 inclusive.

6. A polyaromatic cyanate according to Claim 5 wherein:

Ar is a benzene, biphenyl, binaphthyl or diphenylalkylene radical;

B is





D is a C_{1-10} alkyl, C_{1-10} alkenyl, nitro or halo moiety;

q, 4 and s are 1;

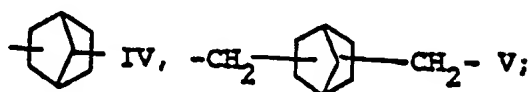
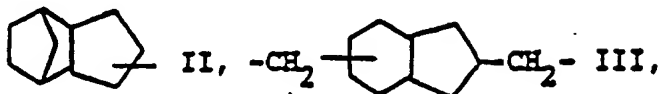
t is 0 or 1; and

x is a number between 0 and 1 inclusive.

7. A polyaromatic cyanate according to Claim 6 wherein:

Ar is benzene;

B is

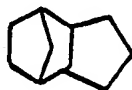


D is a C_{1-3} alkyl, C_{1-3} alkenyl, bromo or chloro moiety; and

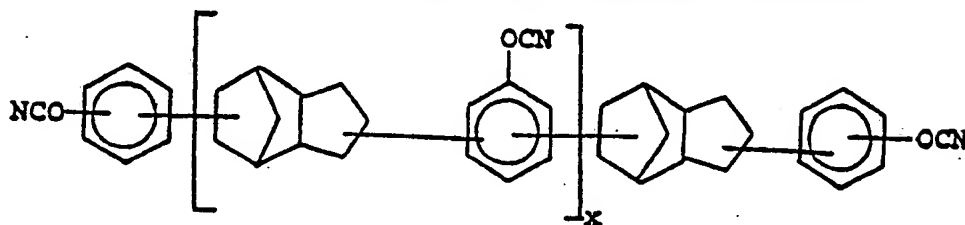
t is 0.

8. A polyaromatic cyanate according to Claim 7 wherein:

B is



9. A polyaromatic cyanate according to Claim 4 which corresponds to the formula



wherein x is a real number of between 0 and 5, inclusive.

10. A polyaromatic cyanate according to Claim 9 wherein x is a real number of between 0 and 2, inclusive.

11. A polyaromatic cyanate according to Claim 9 wherein x is a real number of between 0 and 1, inclusive.

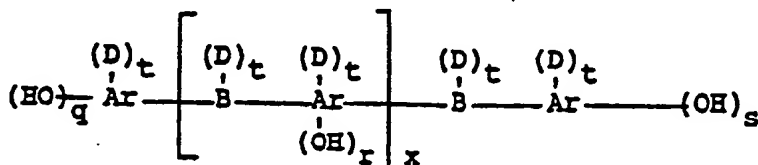
12. A process for the preparation of an aromatic polycyanate which comprises

(a) preparing *in situ* a cyanogen chloride by contacting a solution of chlorine in a chlorinated hydrocarbon with an aqueous solution of an alkali metal cyanide at a temperature of 0°C or below under conditions such that a cyanogen chloride is prepared;

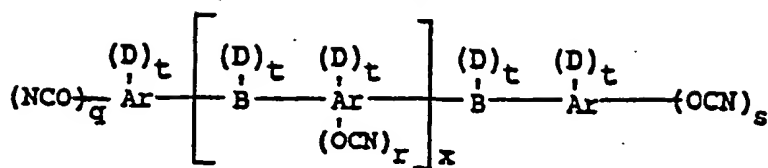
(b) physically separating the chlorinated hydrocarbon in which the cyanogen chloride is dissolved from the aqueous layer in which an alkali metal chloride salt is dissolved; and

(c) contacting the cyanogen chloride dissolved in the chlorinated hydrocarbon with a polycyclic bridged hydroxy-substituted polyaromatic compound dissolved in a chlorinated hydrocarbon, a secondary alcohol or a tertiary alcohol, in the presence of a tertiary amine at a temperature of 0°C or less under conditions such that a polyaromatic cyanate is prepared;

wherein the polycyclic bridged hydroxy-substituted polyaromatic compound corresponds to the formula



wherein the polyaromatic cyanate corresponds to the formula



wherein:

Ar is an aromatic radical;

B is a C₇₋₂₀ polycyclic aliphatic radical;

D is independently in each occurrence any non-active hydrogen-containing substituent;

q, r and s are independently in each occurrence the integers 0, 1, 2, or 3; with the proviso that the sum of q, r and s is greater than or equal to 2;

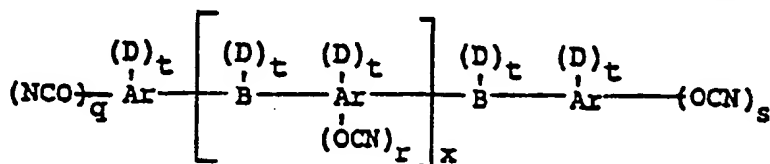
t is independently in each occurrence an integer of between about 0 and 4 inclusive; and

x is a number between 0 and 5 inclusive.

Patentansprüche

1. Polytriazin enthaltend das Reaktionsprodukt von

(a) zwischen 1 und 100 Mol% eines aromatischen Polycyanats, das der Formel entspricht



in der

Ar ein aromatischer Rest ist;

B ein C₇₋₂₀ polycyclischer aliphatischer Rest ist,

D unabhängig bei jedem Vorkommen jeder keinen aktiven Wasserstoff aufweisender Substituent ist,

q, r und s unabhängig bei jedem Vorkommen die ganzen Zahlen 0, 1, 2 oder 3 sind mit der Bedingung,

daß die Summe von q, r und s größer oder gleich 2 ist,

t unabhängig bei jedem Auftreten eine ganze Zahl zwischen 0 und 4 einschließlich ist und

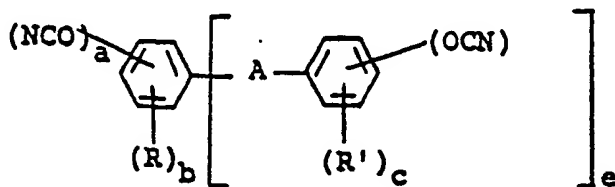
x eine ganze Zahl zwischen 0 und 5 einschließlich ist,

(b) zwischen 0 und 99 Mol% einer oder mehrerer Cyanat erhaltender Verbindungen,

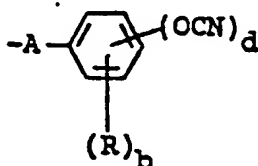
wobei x eine reale Zahl zwischen 0 und 5 einschließlich ist.

2. Polytriazin nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Cyanat enthaltende Verbindung der Formel Ar-(OCN)_n entspricht, in der Ar ein aromatischer Rest und n eine ganze Zahl zwischen 1 und 5 einschließlich ist.

3. Polytriazin nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Cyanat enthaltende Verbindung der Formel entspricht

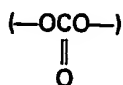


in der R gleich oder unterschiedlich ist und Wasserstoff, Halogen, gradkettiges oder verzweigtes C₁-C₂₀-Alkyl, Phenyl, Alkoxygruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxy-carbonylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe ist, oder zwei benachbarte Reste R am gleichen Kern zusammen einen carbocyclischen 5- oder 6-Ring ausbilden können, zwei benachbarte Reste R zusammen mit einem Heteroatom (O, S, N) einen 5- oder 6-Ring ausbilden können, R' die gleiche Bedeutung wie R hat oder eine Gruppe



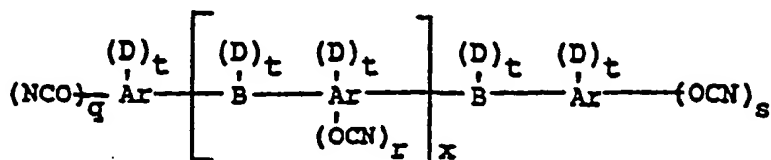
ist,

A eine direkte Bindung, eine C₁ bis C₂₀ Alkylengruppe, ggf. substituiert mit C₁ bis C₄ Alkyl oder Phenyl, ein cycloaliphatischer oder aromatischer 5- oder 6-Ring ist, der ggf. durch Sauerstoff unterbrochen ist, eine Sulfonylgruppe (-SO₂-), eine Carbonyldioxygruppe



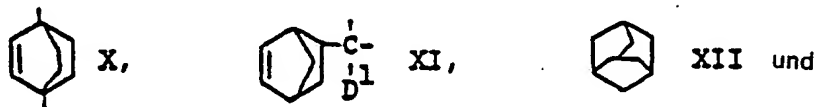
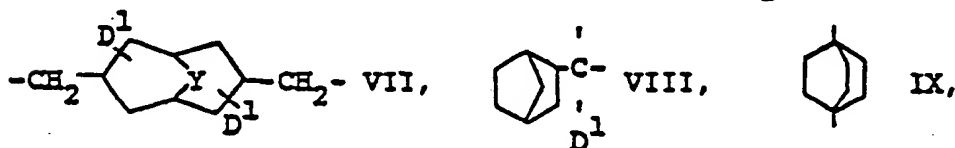
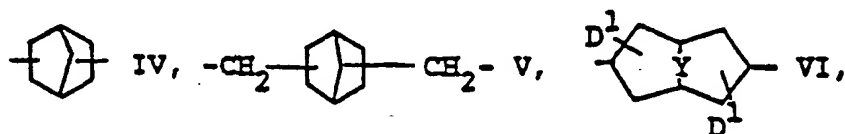
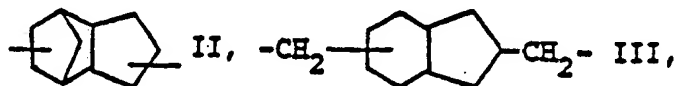
oder eine Carbonylgruppe ist,

- 5 a eine ganze Zahl von 1 bis 5 ist, wenn $e \geq 1$ ist und eine Zahl von 2 bis 5 ist, wenn $e = 0$ ist,
 b $5-a$ ist, wenn $e \geq 1$ ist und $6-(a+d)$ ist, wenn $e = 0$ ist,
 c $5-d$ ist, d eine Zahl von 0 bis 5 ist und e 0, 1, 2 oder 3 ist,
 mit der Bedingung, daß die Summe von a und d immer eine Zahl von 2 bis 5 ist.
 10 4. Polyaromatisches Cyanat, das der Formel entspricht

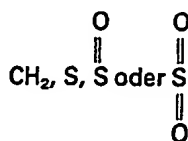


in der

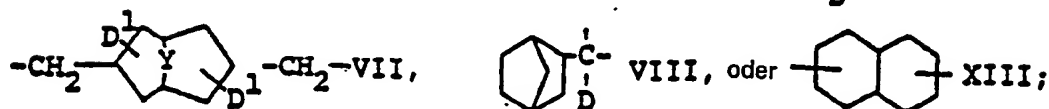
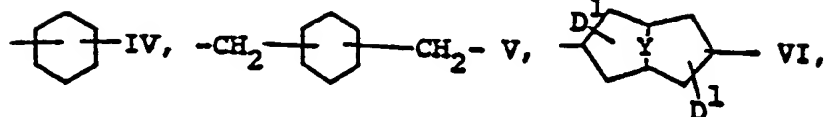
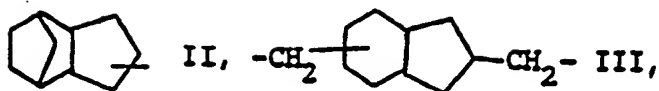
- Ar ein aromatischer Rest ist,
 B ein C_{7-20} polycyclischer aliphatischer Rest ist,
 20 D unabhängig bei jedem Auftreten jeder keinen aktiven Wasserstoff aufweisende Substituent ist,
 q, r, und s unabhängig bei jedem Auftreten die ganzen Zahlen 0, 1, 2 oder 3 sind, mit der Bedingung
 daß die Summe von q, r und s größer oder gleich 2 ist,
 t unabhängig bei jedem Auftreten eine ganze Zahl zwischen 0 und 4 einschließlich ist, und
 x eine Zahl zwischen 0 und 5 einschließlich ist.
 25 5. Polyaromatisches Cyanat nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß
 Ar Benzol, Naphthalin, Phenanthracen, Anthracen oder biaromatische Gruppen oder zwei oder mehr
 aromatische Gruppen, die mit Alkylengruppen verbunden sind, ist,
 B ist



- D ist eine Alkyl-, Alkenyl-, Alkynyl-, Aryl-, Alkaryl-, Aralkyl-, Halogen-, Alkoxy-, Nitro-, Carboxylat-,
 Sulfon-, Sulfid- oder Carbonatgruppe,
 55 D¹ ist C_{1-5} -Alkyl,
 Y ist



- 60 q, r und s sind unabhängig 1 oder 2,
 t ist unabhängig 0, 1 oder 2, und
 x ist eine Zahl zwischen 0 und 2 einschließlich.
 6. Polyaromatisches Cyanat nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß
 Ar eine Benzol-, Biphenyl-, Binaphthyl- oder Diphenyl-alkylenegruppe ist,
 65 B ist



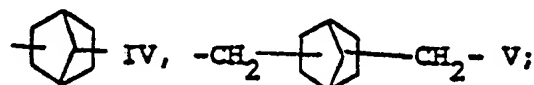
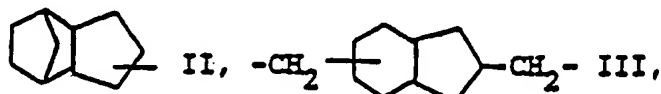
D ist eine C₁₋₁₀-Alkyl-, C₁₋₁₀-Alkenyl-, Nitro- oder Halogengruppe,
q, r und s sind 1,

t ist 0 oder 1, und

x ist eine Zahl zwischen 0 und 1 einschließlich.

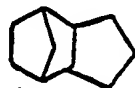
7. Polyaromatisches Cyanat nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß
Ar Benzol ist,

B ist

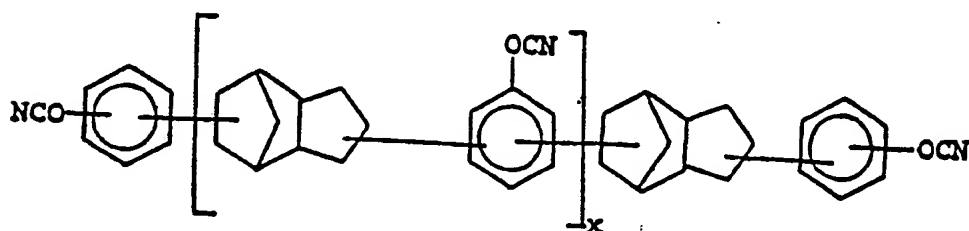


D ist eine C₁₋₃-Alkyl-, C₁₋₃-Alkenylgruppe, Brom oder Chlor, und
t ist 0.

8. Polyaromatisches Cyanat nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß B ist



9. Polyaromatisches Cyanat nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß es der Formel entspricht



in der x eine reale Zahl zwischen 0 und 5 einschließlich ist.

10. Polyaromatisches Cyanat nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß x eine reale Zahl zwischen 0 und 2 einschließlich ist.

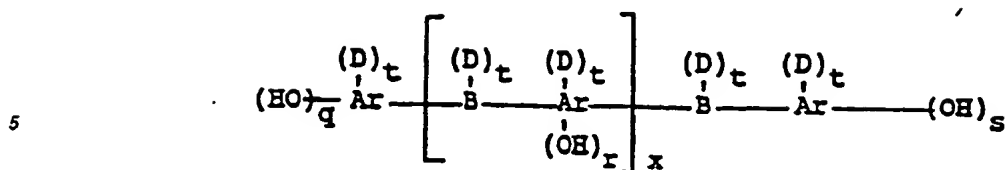
11. Polyaromatisches Cyanat nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß x eine reale Zahl zwischen 0 und 1 einschließlich ist.

12. Verfahren zum Herstellen eines aromatischen Polycyanates durch

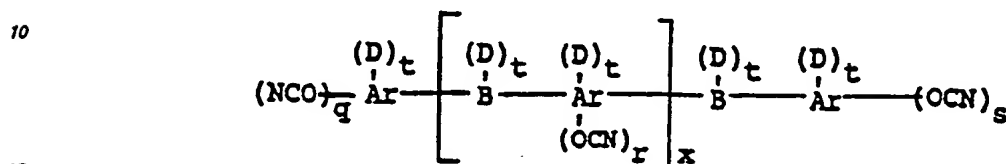
(a) *in situ* Herstellen eines Cyanchlorids durch Inberührungbringen einer Lösung von Chlor in einem chlorierten Kohlenwasserstoff mit einer wässrigen Lösung eines Alkalicyanids bei einer Temperatur von 0°C der darunter unter Bedingungen, daß sich ein Cyanchlorid bildet,

(b) physikalisches Abtrennen des chlorierten Kohlenwasserstoffes, in dem das Cyanchlorid gelöst ist von der wässrigen Schicht, in der Alkalichloridsalz gelöst ist,

(c) Inberührungbringen des in dem chlorierten Kohlenwasserstoff gelösten Cyanchlorids mit einer polycyclisch verbundenen, hydroxysubstituierten polyaromatischen Verbindung, die in einem chlorierten Kohlenwasserstoff, einem sekundären Alkohol oder einem tertiären Alkohol gelöst ist, in Gegenwart eines tertiärenamins bei einer Temperatur von 0°C oder darunter, unter Bedingungen, daß sich ein polyaromatisches Cyanat bildet, wobei die polycyclisch verbundene, hydroxysubstituierte polyaromatische Verbindung der Formel entspricht



wobei das polyaromatische Cyanat der Formel entspricht

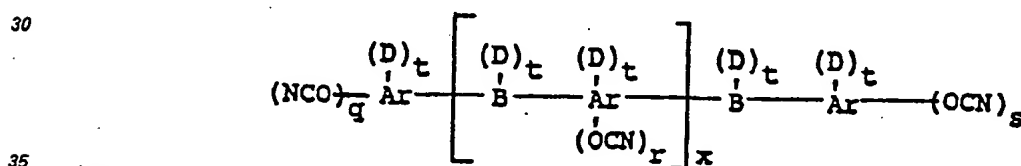


in denen

- Ar eine aromatische Gruppe ist,
 B eine C₇₋₂₀ polycyclische, aliphatische Gruppe ist,
 D unabhängig bei jedem Auftreten jeder keinen aktiven Wasserstoff enthaltende Substituent ist,
 q, r und s unabhängig bei jedem Auftreten die ganzen Zahlen 0, 1, 2 oder 3 sind, mit der Bedingung,
 daß die Summe von q, r und s größer oder gleich 2 ist,
 t ist unabhängig bei jedem Auftreten eine ganze Zahl zwischen 0 und 4 einschließlich, und
 x ist eine Zahl zwischen 0 und 5 einschließlich.

Revendications

1. Une polytriazine qui consiste en le produit de réaction de
 (a) 1 à 100 moles% d'un polycyanate aromatique répondant à la formule

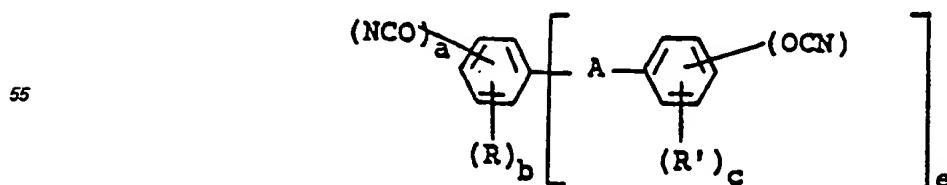


dans laquelle

- Ar représente un radical aromatique;
 B représente un radical aliphatique polycyclique en C₇₋₂₀;
 D représente, indépendamment dans chaque cas, un substituant quelconque contenant de l'hydrogène non actif;
 q, r, et s représentent chacun, indépendamment dans chaque cas, les nombres entiers 0, 1, 2, ou 3; avec la conditions que la somme de q, r et s soit supérieure ou égale à 2;
 t représente, indépendamment dans chaque cas, un nombre entier valant de 0 à 4 inclus; et
 x est un nombre valant de 0 à 5 inclus;
 (b) 0 à 99 moles% d'un ou plusieurs composés contenant des groupes cyanate, x étant un nombre réel valant de 0 à 5 inclus.

2. La polytriazine de la revendication 1, dans laquelle le composé contenant des groupes cyanate répond à la formule Ar-(OCN)_n, dans laquelle Ar est un radical aromatique et n est un nombre entier valant de 1 à 5 inclus.

3. La polytriazine de la revendication 1, dans laquelle le composé contenant des groupes cyanate répond à la formule

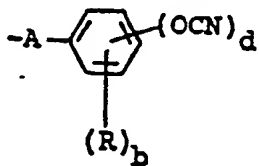


dans laquelle

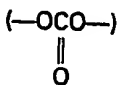
- chacun des symboles R, qui ont des significations identiques ou différentes, représente l'hydrogène, un halogène, un groupe alkyle à chaîne droite ou ramifiée en C₁₋₂₀, un groupe phényle, alcoxy en C₁₋₄, alcoxycarbonyle contenant 1 à 4 atomes de carbone dans la partie alkyle, ou bien deux groupes R voisins sur le même cycle peuvent former ensemble un noyau carbocyclique à 5 ou 6 chaînons, deux groupes R voisins peuvent former ensemble et avec un hétéroatome (O, S, N) un noyau hétérocyclique à 5 ou 6 chaînons,

EP 0 147 548 B1

R' a les mêmes significations que R ou représente le groupe



A représente une liaison directe, un groupe alkylène en C_1-C_{20} éventuellement substitué par des groupes alkyle en C_1-C_4 ou phényle, un noyau cycloaliphatique ou aromatique à 5 ou 6 chaînons éventuellement interrompu par l'oxygène, un groupe sulfonyle ($-SO_2-$), un groupe carbonyldioxy



ou un groupe carbonyle;

a représente un nombre valant de 1 à 5 lorsque e est supérieur ou égal à 1 et un nombre valant de 2 à 5 lorsque e est égal à 0;

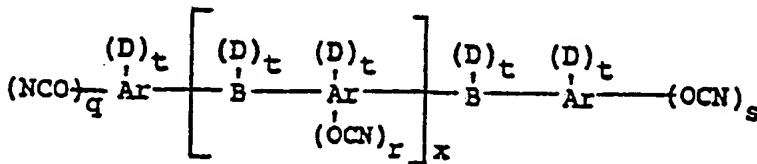
b est égal à 5-a lorsque e est supérieur ou égal à 1, et à 6-(a + d) lorsque e est égal à 0 ;
c est égal à 5-d :

d est un nombre valant de 0 à 5, et

e est un nombre égal à 0, 1, 2 ou 3,

4. Un cyanate polyaromatique répond à la formule :

4. Un cyanate polyaromatique répondant à la formule



dans laquelle

Ar représente un radical aromatique;

B représente un radical aliphatique polycyclique en C_7-C_{20} ;

D représente, indépendamment dans chaque cas, un substituant quelconque contenant de l'hydrogène non actif;

q, r, et s représentent chacun, indépendamment dans chaque cas, les nombres entiers 0, 1, 2 ou 3, à condition que la somme de q, r et s soit supérieure ou égale à 2;

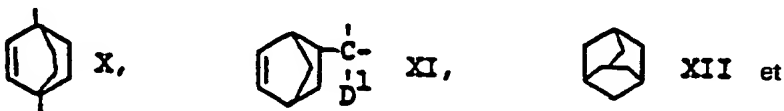
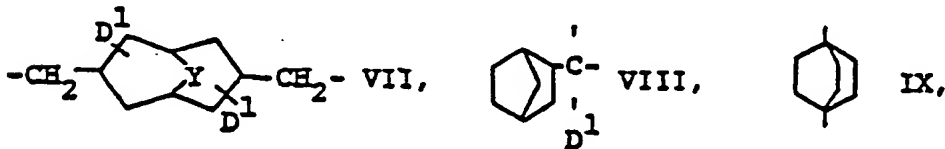
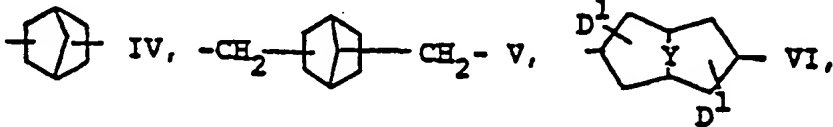
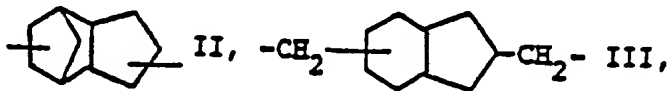
x est un nombre valant de 0 à 5 inclus; et

x est un nombre valant de 0 à 5 inclus.

5. Un cyanate polyaromatique selon la revendication 4, dans lequel:
Ar représente un radical aromatique;

Ar représente un radical benzénique, naphthalénique, phénanthracénique, anthracénique ou diaromatique, ou bien deux ou plusieurs radicaux aromatiques reliés par des ponts alkylène;

B représente



EP 0 147 548 B1

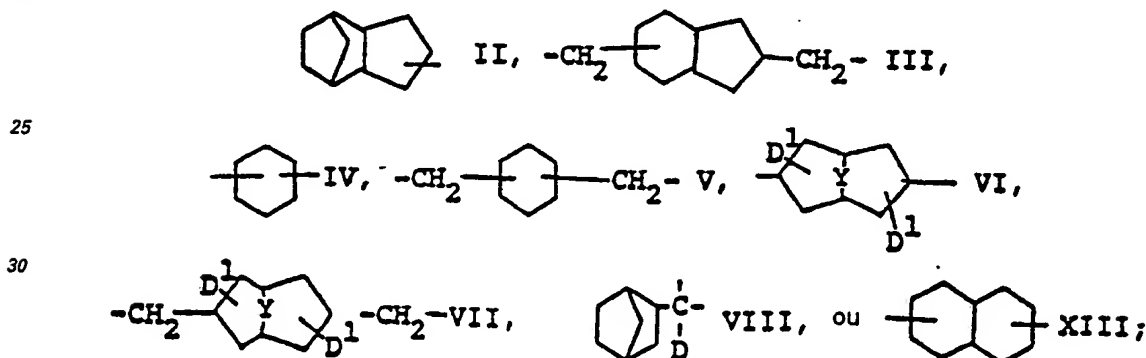


5 D représente un groupe alkyle, alcényle, alcynyle, aryle, alkaryle, aralkyle; un halogène, un groupe alcoxy, nitro, carboxylate, sulfone, sulfure ou carbonate;
D' représente un groupe alkyle en C₁-C₅;
Y représente



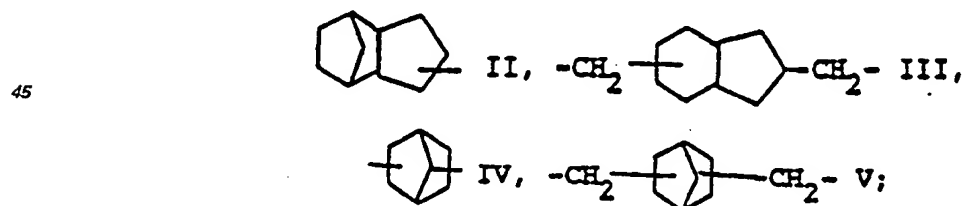
15 q, r et s sont égaux chacun, indépendamment les uns des autres, à 1 ou 2;
les symboles t représentent chacun, indépendamment les uns des autres, 0, 1 ou 2; et
x est un nombre valant de 0 à 2 inclus.

6. Un cyanate polyaromatique selon la revendication 5, dans lequel:
Ar représente un radical benzénique, biphényle, binaphtyle ou diphénylalkylène;
B représente



35 D représente un groupe alkyle en C₁-C₁₀, alcényle en C₁-C₁₀, nitro ou un halogène;
q, r, et s sont chacun égaux à 1;
t est égal à 0 ou 1; et
x est un nombre valant de 0 à 1 inclus.

7. Un cyanate polyaromatique selon la revendication 6, dans lequel:
Ar représente un radical benzénique;
B représente

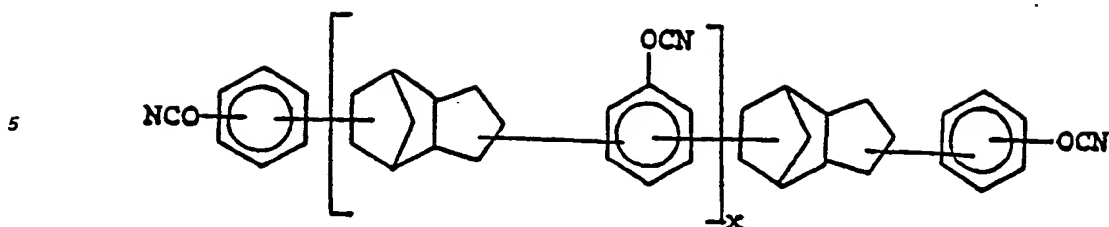


50 D représente un groupe alkyle en C₁-C₃, alcényle en C₁-C₃, le brome ou le chlore; et
t est égal à 0.

8. Un cyanate polyaromatique selon la revendication 7, dans lequel:
B représente



9. Un cyanate polyaromatique selon la revendication 4, qui répond à la formule



10 dans laquelle x est un nombre réel valant de 0 à 5 inclus.

10. Un carbonate polyaromatique selon la revendication 9, dans lequel x est un nombre réel valant de 0 à 2 inclus.

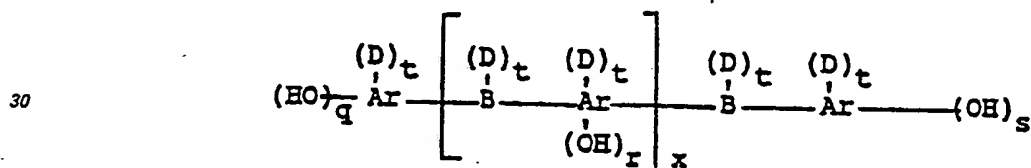
11. Un carbonate polyaromatique selon la revendication 9, dans lequel x est un nombre réel valant de 0 à 1 inclus.

12. Un procédé de préparation d'un polycyanate aromatique, qui consiste:

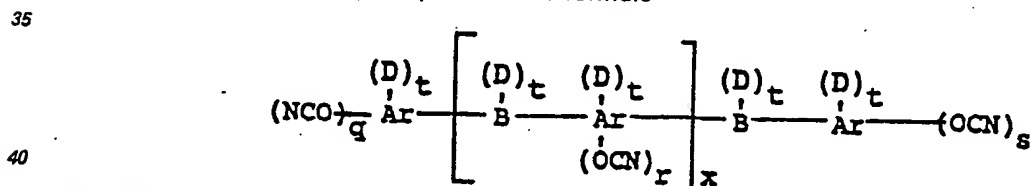
(a) à préparer in situ un chlorure de cyanogène par contact d'une solution de chlore dans un hydrocarbure chloré avec une solution aqueuse d'un cyanure de métal alcalin, à une température de 0°C ou au-dessous, dans des conditions telles qu'il se forme un chlorure de cyanogène;

(b) à séparer physiquement l'hydrocarbure chloré, dans lequel le chlorure de cyanogène est dissous, de la couche aqueuse dans laquelle un chlorure de métal alcalin est dissous; et

(c) à mettre le chlorure de cyanogène, en solution dans l'hydrocarbure chloré, en contact avec un composé polyaromatique, substitué par des groupes hydroxy et comportant des ponts polycycliques, en solution dans un hydrocarbure chloré, un alcool secondaire ou un alcool tertiaire, en présence d'une amine tertiaire, à une température de 0°C ou au-dessous, dans des conditions telles qu'il se forme un cyanate polyaromatique; le composé polyaromatique à ponts polycycliques et à substituants hydroxy répondant à la formule



et le cyanate polyaromatique répondant à la formule



dans lesquelles formules

Ar représente un radical aromatique;

B représente un radical aliphatique polycyclique en C₇—C₂₀;

45 D représente, indépendamment dans chaque cas, un substituant quelconque contenant de l'hydrogène non actif;

q, r et s représentant chacun, indépendamment dans chaque cas, les nombres entiers 0, 1, 2 ou 3; avec la condition que la somme de q, r et s soit supérieure ou égale à 2;

t représente, indépendamment dans chaque cas, un nombre entier valant de 0 à 4 inclus; et

x est un nombre valant de 0 à 5 inclus.

50

55

60

65